ORGAANILINE KEEMIA XI KLASSILE

ANTS TUULMETS

ORGAANILINE KEEMIA

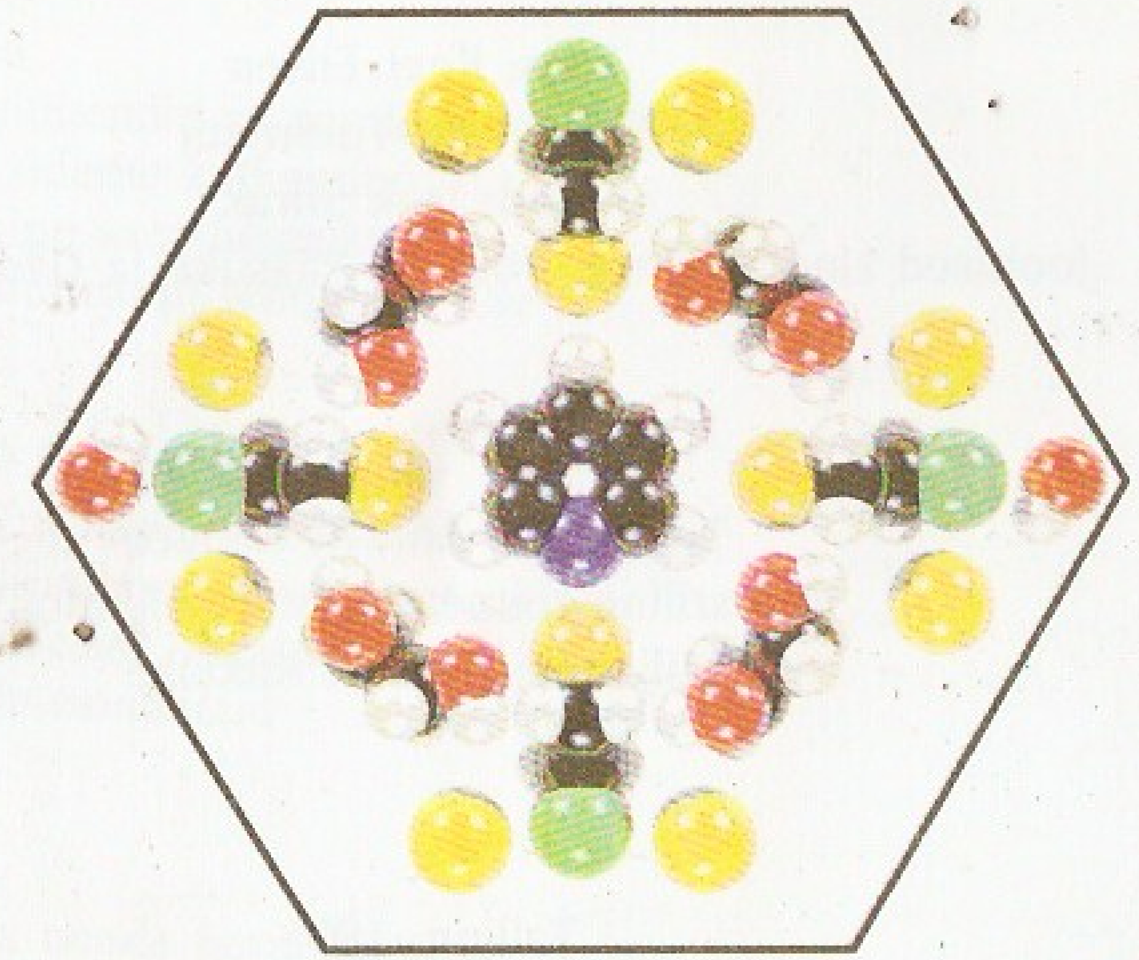
XI klassile

ANTS TUULMETS

ORGAANILINE KEEMIA

XI KLASSILE

SAUE GÜMNAASIUM
RAAMATUKOGU



22

KOOLIBRI

Haridusministeerium kinnitab: õpik vastab ainekavale

Retsenseerinud Neeme Katt ja Heiki Timotheus

Kaas: Reet Eilsen
Pildid: Anu Tuulmets
Fotod: Jaak Siirak
Joonised Uno Mäeorg, Toomas Pääsuke ja Gädvi Kuklase

Toimetaja: Andrus Kangro
Kunstiline toimetaja: Mare Henno
Küljendaja: Gädvi Kuklase

Tallinn, 1998
ISBN 9985-0-0635-6

© Ants Tuulmets, 1998
© „Koolibri", 1998

SISUKORD

Eessõna 5

1. Sissejuhatus 6
1.1. Orgaanilise keemia määratlemine 6
1.2. Süsiniku aatom molekulis 8

2. Alkaanid 12
2.1. Tetraeedriline süsinik 12
2.2. Valemid ja struktuurivalemid 17
2.3. Alkaanid ja nende nomenklatuur 20
2.4. Isomeeria 24
2.5. Alkaanide esindajaid ja omadusi 26
2.6. Orgaaniliste ainete oksüdeerumine 28
2.7. Alkaanide keemilised omadused 31

3. Halogeeniühendid 36
3.1. Halogeeniühendid ja nende nomenklatuur 36
3.2. Polaarse sideme katkemine 38
3.3. Nukleofiilne asendusreaktsioon 44
3.4. Halogeeniühendid tehnikas ja keskkonnas 48

4. Alkoholid 52
4.1. Alkoholid ja nende struktuur 52
4.2. Alkohol kui hape 54
4.3. Alkoholide nomenklatuur 56
4.4. Alkoholide teisi omadusi 58
4.5. Alkoholide esindajaid 60
4.6. Eetrid 64

5. Amiinid 67
5.1. Amiinid ja nende nomenklatuur 67
5.2. Amiinide omadused 69

6. Küllastumata ühendid 73
6.1. Alkeenid ja alküünid 73
6.2. Küllastumata ühendite isomeeria ja nomenklatuur 77
6.3. Küllastumata ühendite reaktsioonid 80
6.4. Alkeenide polümerisatsioon 86
6.5. Küllastumata ühendite esindajaid 93

7. **Karbonüülühendid** ... 96
7.1. Polaarne kaksikside ... 96
7.2. Karbonüülühendite omadused ... 98
7.3. Aldehüüdide ja ketoonide esindajaid ... 102

8. **Sahhariidid** ... 105
8.1. Hüdroksükarbonüülühendid ... 105
8.2. Monosahhariidid ... 107
8.3. Disahhariidid ... 116
8.4. Polüsahhariidid ... 119

9. **Karboksüülühendid** ... 126
9.1. Karboksüülhapped ja nende omadused ... 126
9.2. Karboksüülhapete esindajaid ... 130
9.3. Estrid ja amiidid ... 135
9.4. Hüdrolüüsireaktsioonid ... 137
9.5. Estrite esindajaid ... 144
9.6. Mineraalhapete estrid ... 147
9.7. Rasvad ... 152
9.8. Detergendid ... 157
9.9. Aminohapped ... 162
9.10. Polüamiidid ... 166
9.11. Valgud ... 169

10. **Areenid** ... 175
10.1. Aromaatsed ühendid ... 175
10.2. Aromaatsete ühendite omadused ... 180
10.3. Areenide esindajaid ... 184
10.4. Fenoolid ja aromaatsed amiinid ... 188
10.5. Fenoolid meie ümber ... 191
10.6. Lämmastikku sisaldavad heterotsüklilised ühendid ... 193

11. **Üldistav osa** ... 199
11.1. Orgaaniliste ühendite liigitamine ... 199
11.2. Orgaaniliste ühendite nimetamine ... 201
11.3. IUPAC'i nomenklatuur ... 204
11.4. Struktuur ja omadused ... 208
11.5. Aatomite vastastikmõju struktuuris ... 212
11.6. Molekulide vastastikmõju ... 214
11.7. Reaktsioonid ja reagendid ... 216
11.8. Happed ja alused ... 219
11.9. Katalüüs ... 222

Olulised mõisted ... 226
Füüsikaliste konstantide tabel ... 229

HEA ÕPILANE!

Nüüd alustame orgaanilise keemia õppimist. Orgaaniline keemia on süsinikuühendite keemia ja üksiti kovalentsete ühendite keemia. Varsti veendud, et see osa keemiast on mõneti lihtsam ja korrapärasem kui nn. anorgaaniline keemia. Tahaksin loota, et ta ka huvitab Sind.

Minu õpik ja Sinu õpetaja püüavad Sind aidata põgusal retkel läbi orgaanilise keemia. Õppimise raskus on loomulikult Sinu enda kanda.

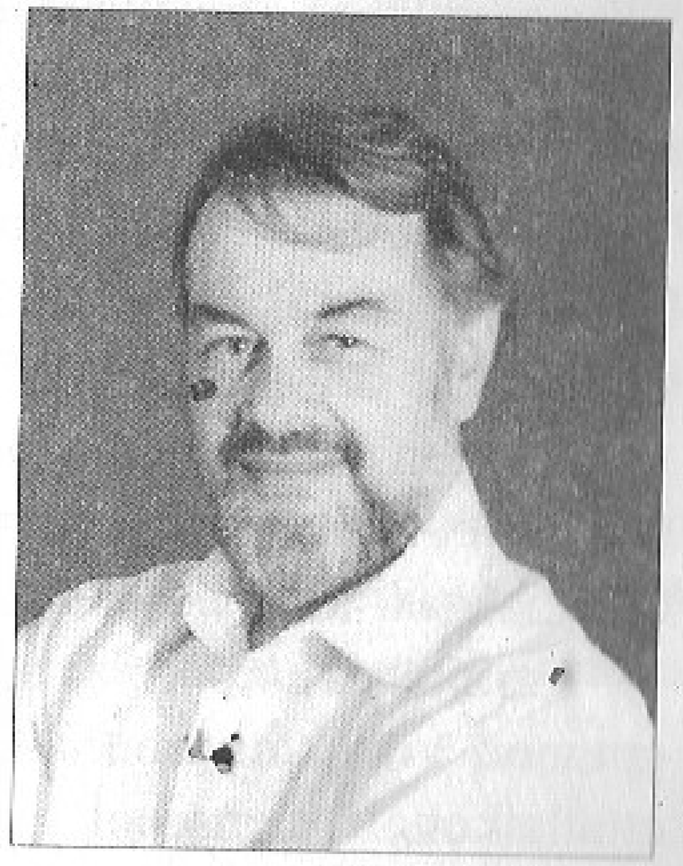
Õpikus kohtad hulgaliselt keerukaid struktuure, kuid enamik neist pole mõeldud päheõppimiseks. Sul tuleb vaid omaks võtta tänapäeva orgaanilise keemia mõttelaad ning meelde jätta kõige olulisemad seaduspärasused. Põhiline töö on nende kasutamise oskuse omandamine. Ent see polegi raske, kui püsivalt harjutad.

Ma olen alati pidanud keemia õppimist veidi sarnaseks keeleõppimisega. Napi, kuid aktiivse keeleoskusega tuled toime enamikes ootamatutes olukordades. Päheõpitud sõnastikust või üksikfaktide kogumist on aga suhteliselt vähe tulu.

Sisulise arusaamiseni jõudmine keemias, nagu teisteski õppeainetes, peaks võimaldama Sul orienteeruda ning kohaneda uue aastatuhande kiirelt ning ettearvamatult muutuvas maailmas. Väga tõenäoliselt tuleb Sul siis vastu võtta ning kasutada infot, millest me praegu ei oska undki näha.

Sulle püsivust ning edu soovides!

ANTS TUULMETS
(1936) on Tartu Ülikooli orgaanilise keemia professor. Õppis keemiat sealsamas. Koolipõlves tegeles ornitoloogiaga, tudengipäevil ida keeltega ja hiljem matkaspordiga. Praegu õpetab keemiatudengitele orgaanilist keemiat, biokeemiat ja looduskaitset.



SISSEJUHATUS

1.1. ORGAANILISE KEEMIA MÄÄRATLEMINE

Orgaaniline keemia tegeleb orgaaniliste ainetega. Veel XIX saj. keskpaiku ja hiljemgi määratleti orgaanilist keemiat kui elusorganismidest pärinevate ainete keemiat. Sellest siis ka nimetus *orgaaniline*. Inimkond on orgaaniliste ainete ja nende töötlemisega tuttav juba oma arengu algusest peale. Toidu valmistamine, naha töötlemine, kääritamine ja muud tööd on kui mitte just päris orgaaniline keemia, siis vähemalt orgaaniline tehnoloogia, mida inimene on õppinud valitsema väga ammu. Üksikuid orgaanilisi aineid – alkohole, happeid jm. – õpiti puhtal kujul eraldama hiljem.

Algselt oli keemia kirjeldav teadus. XVIII sajandi ja XIX sajandi alguse keemiaõpikud koosnesid peamiselt ainete loeteludest ja nende kirjeldustest. Tuntud ainete, sealhulgas ka nn. orgaaniliste ainete hulk kasvas kiiresti. Aastal 1808 nimetas kuulus rootsi keemik J. Berzelius orgaanilisi aineid käsitleva valdkonna orgaaniliseks keemiaks.

Nagu tema eelkäijadki, uskus Berzelius kindlalt, et orgaanilisi aineid laboratooriumis valmistada pole võimalik. Need arvati moodustuvat ainult organismides salapärase elujõu (*vis vitalis*) toimel. Kuid 1828.a. sai noor Friedrich Wöhler endalegi ootamatult pliitsüanaadi kuumutamisel ammoniaagiga karbamiidi ehk kusiaine (uurea):

$$Pb(OCN)_2 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow 2H_2NCONH_2 + Pb(OH)_2$$

Tsüanaate valmistatakse anorgaanilistest ainetest. Karbamiid on aga ühend, mille abil imetajad ja veel mõned loomad eritavad oma ainevahetuse jääklämmastiku. Võib aru saada Wöhleri vaimustusest, kui ta kirjutas oma sõbrale Berzeliusele: „...pean Teile ütlema, et ma võin teha kusiainet, vajamata selleks neerusid ega üldse looma, olgu see inimene või koer…" Nüüd me küll teame, et uurea moodustub maksas, kuid eritatakse tõepoolest neerude kaudu.

Inimteadvuses kinnistunud seisukohti on raske muuta. Wöhleri avastus ei kõigutanud vitalismi teooriat, kuid varsti järgnesid teated äädikhappe, sipelghappe, etüülalkoholi, benseeni jpt. ainete sünteesi kohta lihtsatest anorgaanilistest ainetest. Psühholoogiline barjäär murti ja sajandivahetusel ei kaheldud enam inimese põhimõttelises suutlikuses sünteesida mistahes orgaanilisi ühendeid.

Kõik orgaanilised ained sisaldavad süsinikku. Seepärast nimetatakse orgaanilist keemiat ka süsinikuühendite keemiaks. Mõningaid süsiniku ühendeid peetakse traditsiooni kohaselt anorgaanilisteks aineteks, nagu süsinikdioksiid, süsihappe soolad, tsüaniidid jne. Meid rahuldab Carl Schorlemmeri määratlus aastast 1889: „Orgaaniline keemia on süsivesinike ja nende derivaatide keemia," kuigi ka see ei ole päris ammendav. Tulutud on vaidlused selle üle, kas tetraklorometaan (CCl_4), karbamiid, süsihape jne. on anorgaanilised või orgaanilised ained. Definitsioonid peavad olema täpsed ja ühemõttelised, kuid kõike looduses olemasolevat pole võimalik täpselt ja ühemõtteliselt klassifitseerida. Veel enamgi, keemia kui terviku seisukohast on jaotus anorgaaniliseks ja orgaaniliseks keemiaks üsna mõttetu. Mõlemas valdkonnas kehtivad möödapääsmatult kõik keemia seaduspärasused, pole olemas ühtegi „orgaanilist" või „anorgaanilist" loodusseadust.

Erinevus on eelkõige selles, et tuntud orgaaniliste ühendite arv ületab mitmekordselt kõigi teiste elementide ühendite kogusumma. Seepärast on otstarbekas vaadelda orgaanilisi aineid eraldi õppeaine raamides. Ka rakendatakse mõningaid uurimismeetodeid, teooriaid ja lähenemisviise orgaanilises ja anorgaanilises keemias erinevas ulatuses, mis aga ei tähenda, et neid poleks üldse võimalik kasutada „teise" keemia valdkonnas.

Niisiis, orgaanilised ained koosnevad peamiselt süsiniku ja vesiniku aatomitest. Nende molekulid võivad sisaldada ka hapniku, lämmastiku ja halogeenide aatomeid: C, H, O, N, Hal. Selliseid ühendeid nimetatakse tavaliselt (päris) orgaanilisteks aineteks.

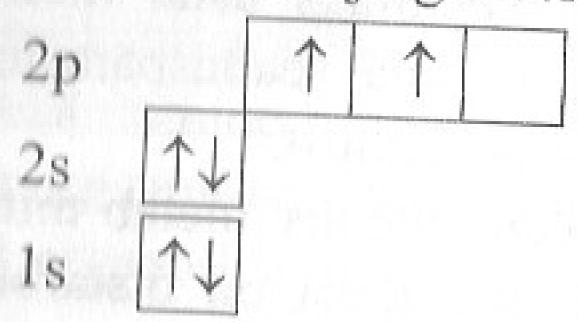
Peale selle võivad orgaanilised ühendid sisaldada veel räni, fosfori, väävli, metallide ja teiste elementide aatomeid. Kui need on vahetult seotud süsiniku aatomiga, siis on tegemist heteroorgaaniliste ühenditega (kr. k. *heteros* – teine, muu). Nii on olemas räniorgaanilised, fosfororgaanilised, metallorgaanilised jt. ühendid. Pane tähele, et heteroaatom on neis kõigis seotud süsiniku aatomiga. Seepärast on naatriumatsetaat CH_3COONa lihtsalt äädikhappe sool, mitte aga naatriumorgaaniline ühend. Samuti pole klorofüll metallorgaaniline ühend, kuna magneesium on tema molekulis seotud lämmastiku, mitte süsiniku aatomitega.

Koolikeemia kursusesse heteroorgaanilised ühendid kahjuks ei mahu, kuigi nende tähtsus tänapäeva keemias ja tehnoloogias on suur. Meie keskendume orgaanilise keemia põhijoontega tutvumisele, selleks piisab tavalistest orgaanilistest ühenditest.

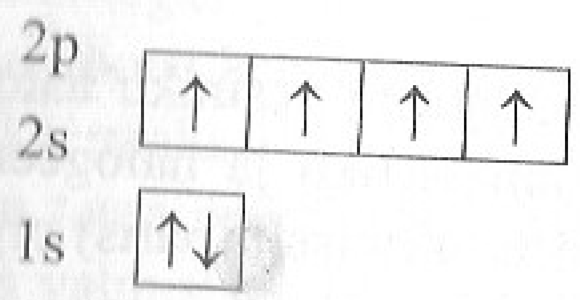
1.2. SÜSINIKU AATOM MOLEKULIS

Orgaanilise keemia eraldamine omaette teadusharuks ja õppeaineks on tingitud süsinikuühendite paljususest. Põhimõtteliselt on võimalike süsinikuühendite arv lõpmata suur. Selle põhjuseks on süsiniku võime moodustada pikki, kasvõi lõpmata pikki ahelaid, mis omakorda võivad olla hargnenud, tsükliks sulgunud, teiste elementide aatomitega seotud jne. Ka mõned teised elemendid võivad moodustada ahelaid, kuid selliste ahelate püsivus on palju väiksem.

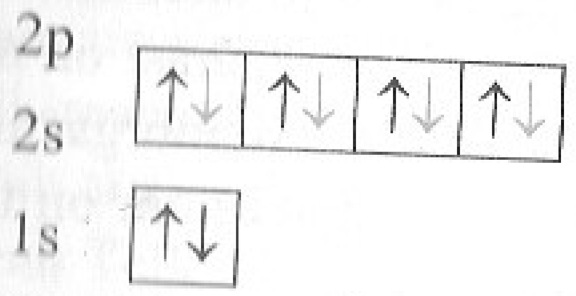
Süsiniku omadus moodustada väga püsivaid süsinik-süsinik sidemeid tuleneb selle elemendi aatomi ehitusest. Vabas süsiniku aatomis on kuus elektroni energia poolest jaotunud järgmiselt:



Seotud, s.o. ühendis oleva süsiniku aatomi elektronstruktuur on teisiti organiseeritud. Selleks on mitu võimalust. Kõige püsivamas, nn. sp^3-olekus (loe: es-pee-kolm) on süsiniku elektronid paigutatud nii:

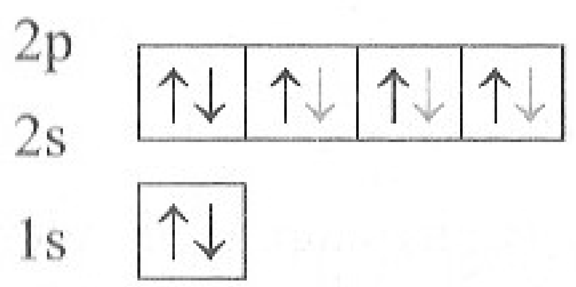


Kuid selline süsiniku „oma" elektronide jaotus on stabiilses olekus võimalik ainult siis, kui orbitaalid („kastikesed" pildil) on täidetud teiste aatomite elektronide osavõtul. Kuigi füüsika õpetab, et ühesuguse energiaga elektrone ei saa eristada, veel vähem märkida, tähistame selguse huvides „võõrad" elektronid punasega:

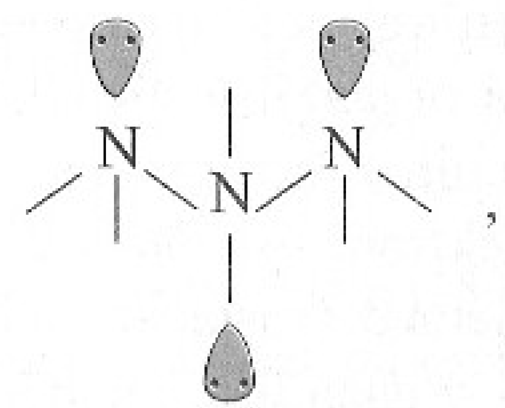


Osutub, et sp^3-olekus asub süsiniku aatomi teisel eletronkihil väga püsiv kaheksast elektronist koosnev konfiguratsioon, just selline, nagu on väärisgaasil neoonil. Siin ongi süsiniku imelise eripära põhjus.

Kas teiste elementide puhul pole see võimalik? Süsiniku lähim naaber on lämmastik. Tema jaoks saame elektronstruktuuri kujutada nii:

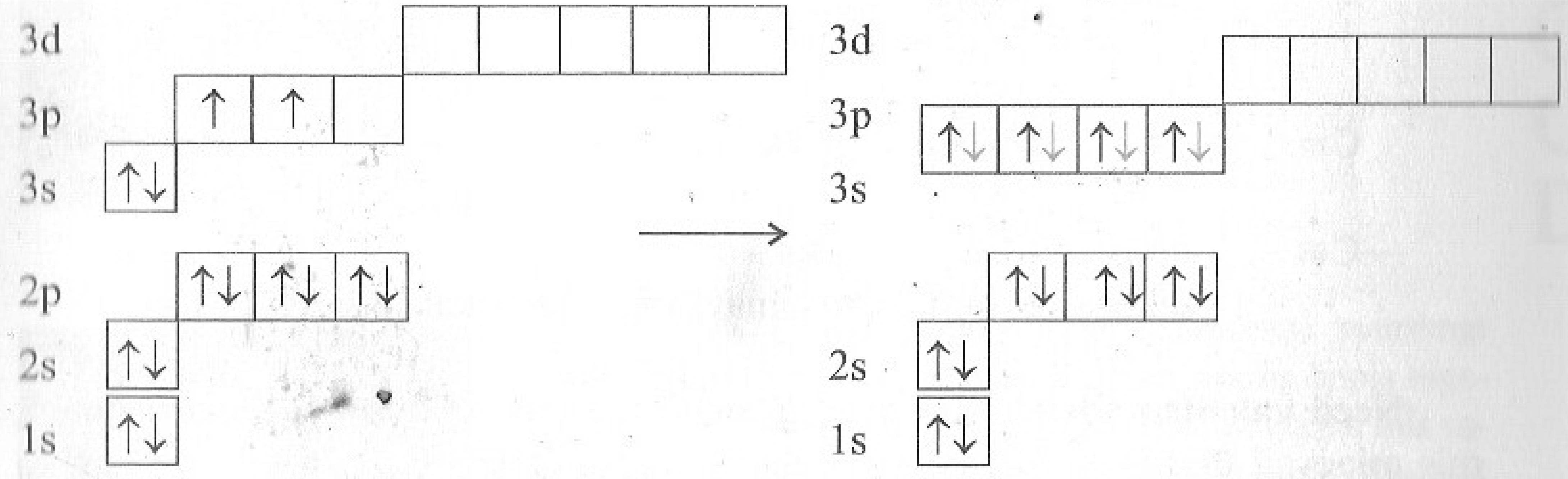


Näeme, et lämmastiku aatomil on teises elektronkihis ühel orbitaalil vaba, s.t. sideme moodustamiseks kasutamata elektronipaar. Kui tekikski lämmastik-lämmastik sidemetega ahel



tõukuksid need elektronidega täidetud orbitaalid sedavõrd, et selline ahel ei suudaks püsida. Veelgi suurem tõukumine esineks hapniku korral (kaks elektronipaari igal aatomil).

Süsiniku analoog kolmandas perioodis on räni. Siin on pilt järgmine:



Osutub, et kolmandal elektronkihil ei ole d-orbitaalide tõttu kaheksaelektroniline konfiguratsioon nii püsiv kui süsinikul. Siin oleks tarvis krüptooni 18-elektronilist kihti. Seepärast ei ole Si-Si-Si ahelad püsivad ning räni ühenditele on iseloomulikum räni-hapnik ahel -Si-O-Si-O-, kus hapniku elektronid aitavad räni tühje d-orbitaale osaliselt täita ja sellega sideme stabiilsust tõsta.

Sellist arutelu võiksime jätkata. Ikkagi jõuame järeldusele, et süsinik on sobivaim element suurte molekulide ehitamiseks. Seepärast pole juhuslik, et elu kogu oma mitmekesisuses on rajatud just süsiniku keemiale. Selle lihtsaks põhjuseks on süsiniku aatomi ehitus.

1

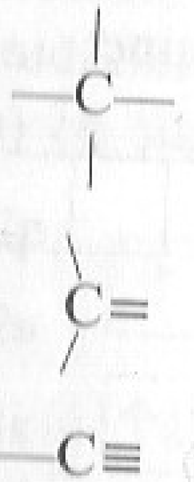
Süsiniku aatomi ehitusest tuleneb orgaanilise keemia jaoks oluline reegel:

süsiniku valents* orgaanilistes ühendites on alati neli.

Teiste „orgaaniliste" elementide (lämmastiku ja hapniku) tüüpilised valentsid on kolm ja kaks. Siiski ei tohi unustada, et nad on teise perioodi elemendid ja seepärast on nende maksimaalne valents samuti neli. See tuleb ilmsiks näiteks ka ammooniumkatiooni ehitusest.

Arvestades tähtsamate elementide tüüpilisi valentse – **vesinikul üks, hapnikul kaks, lämmastikul kolm, süsinikul neli**, võime nende aatomeid omavahel sidudes mõtteliselt ehitada igasuguseid orgaanilisi ühendeid.

Valentsid võivad teostuda nii, et aatomid on omavahel ühendatud ühekordsete kovalentsete sidemetega (2 elektroni osavõtul), kuid võimalikud on ka kahe- või kolmekordsed kovalentsed sidemed (vastavalt nelja või kuue elektroni osavõtul). Niisugusel põhimõttel rajaneb orgaanilise keemia kiri – struktuurivalemid –, mis kujunes eelmise sajandi lõpuks ja on kasutusel tänapäevani. Kirja elementideks on aatomite ja sidemete sümbolid. Süsiniku jaoks saame kasutada järgmisi kirjaühikuid ehk valentsmudeleid:



„neli üksiksidet"

„kaks üksiksidet ja üks kaksikside"

„üks üksikside ja üks kolmikside",
sellega on ligikaudu samaväärne „kaks kaksiksidet" =C=

Need **valentsmudelid** tähistavad tõepoolest kolme eri sorti süsiniku aatomit, mis erinevad üksteisest elektronstruktuuri poolest. Öeldakse, et need on süsiniku erinevad valentsolekud.

Süsinikul on kolm valentsolekut

Vesinikul on üks valentsolek —H, hapnikul kaks: —O— ja =O ning lämmastikul kolm: —N—, =N— ja ≡N.

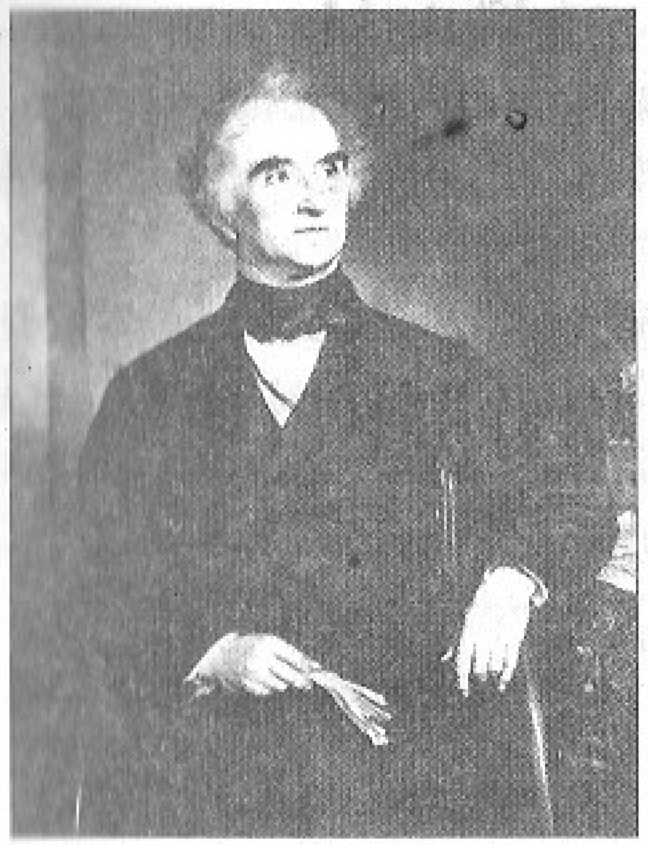
** valents näitab, mitu sidet võib antud aatomil olla. Kovalentsete ühendite juures on valentsi mõiste otstarbekohane, kuid iooniliste ühendite korral pole selle järjekindel kasutamine võimalik.*

1

Klassikaliste struktuurivalemite põhieelduseks on, nii nagu seda usuti olevat selle kirjasüsteemi loomise ajal, et sidemed on täisarvkordsed. Nüüd me teame, et see pole alati nii ja paljudel juhtudel ei kajasta klassikalised struktuurivalemid elektronide tegelikku jaotust molekulis. Samuti ei peegelda klassikalised struktuurivalemid molekulide ruumilist ehitust. Ometi ei ole meil teist nii lihtsat kirjasüsteemi, mis korraga näitaks küllalt õigesti molekuli struktuuri kuuluvaid aatomeid ja seda, millised neist on omavahel keemiliste sidemetega ühendatud. Vaatamata mõnedele puudustele on klassikaline struktuurivalem ikka veel keemiku tähtsaim tööriist ning järgnevalt õpime seda kirja lugema ning kasutama.

ELULOOD

FRIEDRICH WÖHLER (1800–1882). Õppis arstiks, kuid sai keemiateadlaseks, oli professor Berliini ja pärast Göttingeni ülikoolis (1836 kuni surmani). Tema panus anorgaanilise keemia arengusse oli suuremgi kui orgaanilise keemia alal. Kirjutas mitu omal ajal kõrgelt hinnatud keemiaõpikut.



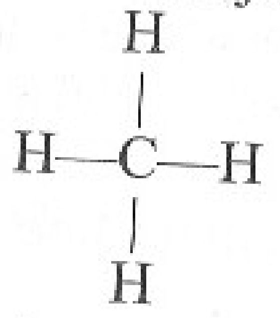
JUSTUS VON LIEBIG (1803–1873) oli mõneti suuremgi teadlane kui tema hea sõber F. Wöhler. Koolis õppis nigelalt, sest kodus tegeles peamiselt keemiakatsetega, mis vahel lõppesid paugu ja pahandusega. Õppis mitmes kuulsas ülikoolis, sai juba 24-aastaselt professoriks Giesseni ülikoolis, kus õpetas 28 aastat ja seejärel Müncheni ülikoolis kuni surmani.

Liebig sai varakult tuntuks põhjapanevate avastustega orgaanilise keemia alal. Uuris ka anorgaanilist ja agrokeemiat. Avastas muu hulgas taimede mineraalse toitumise, pannes sellega aluse mineraalväetiste kasutamisele. Oli tunnustatud pedagoog, suur hulk maailmakuulsaid keemikuid on Liebigi õpilased. Asutas 1832. a. teadusajakirja, mis ilmub tänapäevani ("J. Liebigs Annalen der Chemie").

2 ALKAANID

2.1. TETRAEEDRILINE SÜSINIK

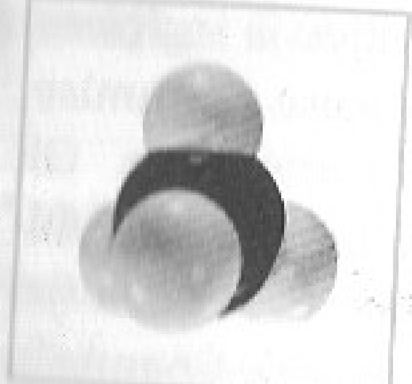
Alustame süsiniku aatomist, mis on seotud nelja ühesuguse või erineva aatomiga. Teisiti öeldes, see süsiniku aatom teostab oma valentsi nelja üksiksideme kaudu. Kõige lihtsam molekul, mis sisaldab niisugust süsiniku aatomit, on metaan CH_4. Klassikaline struktuurivalem esitab metaani järgmiselt:

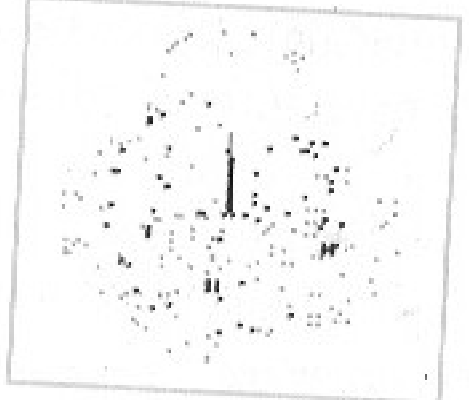


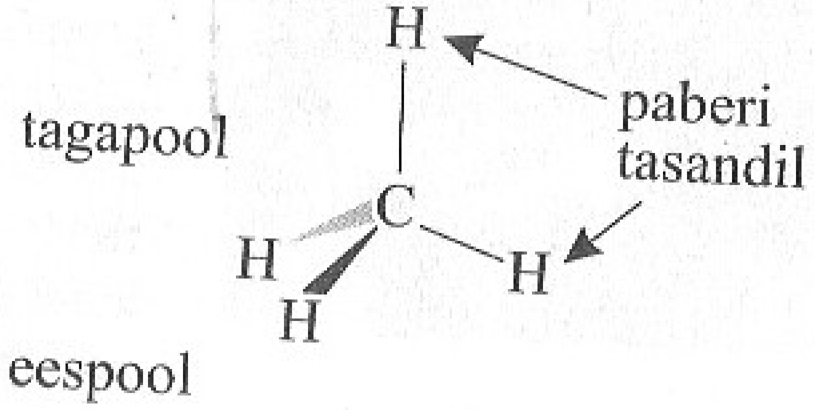
Side süsiniku ja vesiniku aatomi vahel metaanis või sellega sarnases ühendis on **σ-side**. See on kovalentne side. Elektrone, mis võtavad osa σ-sideme moodustamisest, nimetatakse **σ-elektronideks.** Need elektronid asuvad **σ-orbitaalil**, mis on üksteisega seotud aatomite ühine orbitaal. Kreeka täht σ vihjab sellele, et elektronide energia on lähedane s-elektronide energiale, σ-orbitaal pole aga aatomi s-orbitaal, vaid nn. **molekulorbitaal.** σ-side võib ühendada ka süsiniku aatomeid omavahel, samuti süsiniku aatomeid teiste elementide aatomitega.

Süsiniku aatomi olekut, milles ta on seotud nelja σ-sideme kaudu teiste aatomitega, nimetatakse sp^3-valentsolekuks ja sellist süsiniku aatomit nimetatakse teaduslikus keeles **sp^3-süsinikuks.** Jätame tähise sp^3 meelde. Tema päritolu ei ole praegu oluline.

Eespool toodud metaani struktuurivalem on kahemõõtmeline, trükituna paberi tasandile. Tegelikult on metaani molekul ruumiline, kolmemõõtmeline. Vaata metaani molekuli kujutisi.







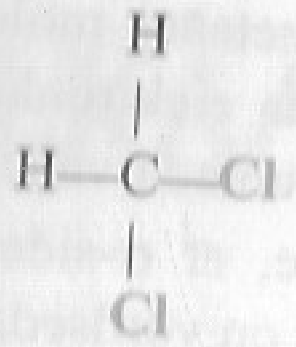
Esimene neist on nn. ruumi täitev mudel. Sellisena võiks metaani molekul paista „väljastpoolt", kuna me oletatavasti ei saa vaadata läbi tema elektronkatte. Järgmisel pildil püüame piiluda molekuli sisse. Kriipsud aatomituumade vahel tähistavad sidemete suundi, s.o. nende paiknemist ruumis. Näeme, et σ-sidemed hargnevad süsiniku aatomi juures ühtlaselt, nendevahelised nurgad on võrdsed. See on ootuspärane, sest sidemeid moodustavad ju elektronid. Elektronid tõukuvad omavahel. Nelja sideme nelja orbitaali (elektronpilve) jaoks on kõige rahuldavam lahendus paikneda ruumis üksteisest võrdsetel kaugustel, seega siis sidemetevaheliste nurgaga umbes 109°.

Kui sp^3-süsinik on seotud nelja ühesuguse aatomiga (nt. metaanis vesiniku aatomitega), on kõik sidemed ühepikkused. Siis võib seda molekuli käsitleda nii, nagu asuksid süsinikuga seotud aatomid kolmnurkse püramiidi – tetraeedri tippudes ja süsiniku aatom selle keskel. Kolmas kujutis esitab metaani molekuli ruumilise struktuurivalemi abil. Kuna paber on kahemõõtmeline, tuleb mõnedes kujutuselementides kokku leppida. Pidevad jooned tähistagu sidemeid, mis asuvad paberi tasandil. Must ettepoole laienev joon näitab sidet, mis ulatub paberi tasandist meie suunas (perspektiivkujutis!) ja hall rasterkiil sidet, mis asub paberi tasandi taga. Pärast väikest harjutamist suudame niiviisi kujutada ruumilisi molekule tasapinnal ja vastupidi – tajuda nende ehitust tasapinnalise joonise abil.

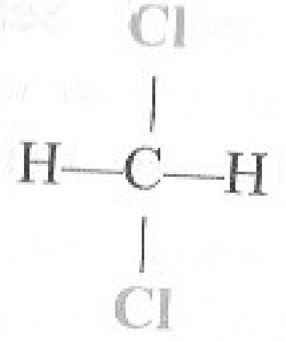
Metaani molekuli seesuguse ehituse tõttu nimetatakse sp^3-süsinikku (nelja üksiksidemega süsinikku) tetraeedriliseks.

sp^3-süsinik on tetraeedriline süsinik

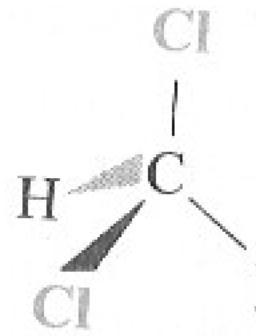
sp^3-süsinik on tetraeedriline kõigis ühendites. Kui sidemed polegi ühepikkused, sihivad nad ikkagi mõttelise tetraeedri tippudesse. Ettekujutus tetraeedrilisest süsinikust ja molekulide ruumilisest ehitusest ei tulnud lihtsalt. Metaani klassikaline struktuurivalem näitab vaid, et süsinik on üksiksidemete abil seotud nelja vesiniku aatomiga. Selle kirjasüsteemi tekkeajal metaani molekuli ehitusest rohkem ei teatud. Arusaamisele tema ruumilisest ehitusest viis mitu erinevat loogilist arutelu. Igaühe taga oli hulk visa ja aeganõudvat eksperimentaalset tööd. Üks olulisematest on järgmine. Kui metaan oleks tasapinnalise struktuuriga, peaks diklorometaanil olema kaks vormi (kaks isomeeri), A ja B:



(A)



(B)



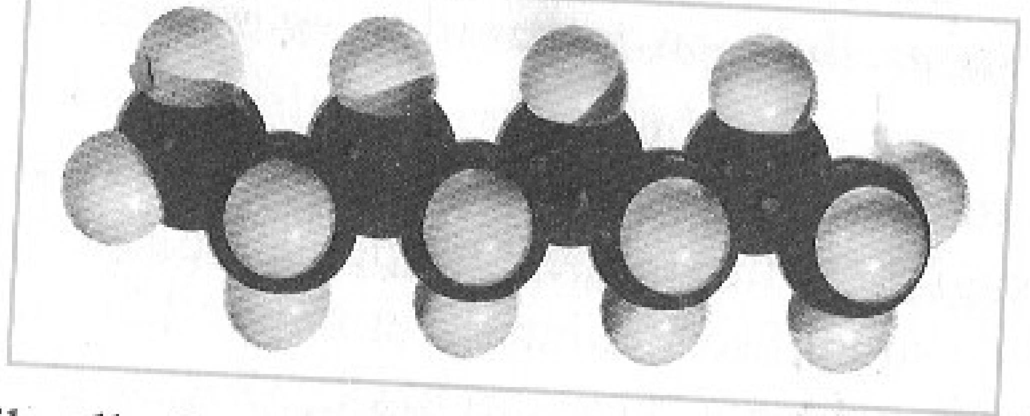
(C)

Need vormid peaksid olema erinevate omadustega, kuna kloori ja vesiniku aatomite paiknemine süsiniku ümber on erinev ja seetõttu on erinev ka nende omavaheline vastastikmõju. Mitte kuidagi ei õnnestunud selliseid isomeere avastada. Parima seletuse andis tetraeedriline struktuur C: kuidas me ka ei tõstaks ringi kloori aatomeid selles kujundis, nende omavaheline kaugus, samuti kaugus vesiniku aatomitest jääb ikka ühesuguseks.

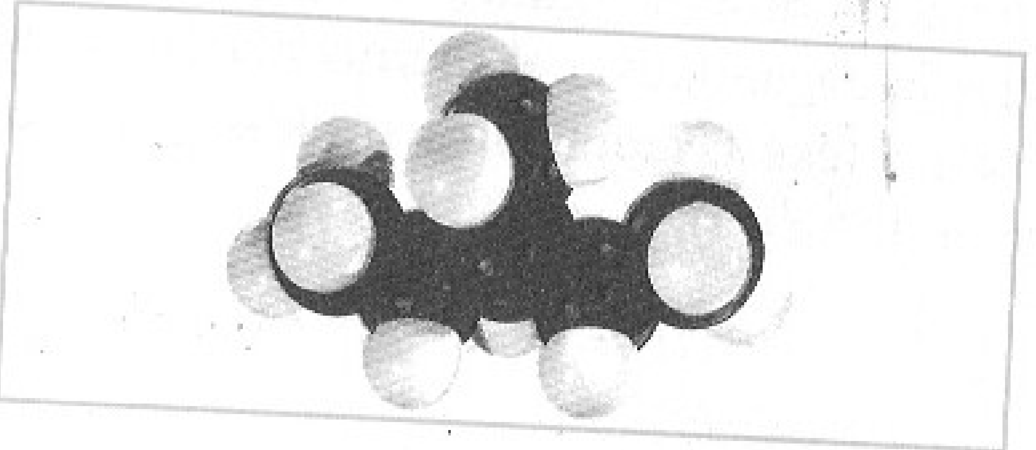
Tetraeedrilise süsiniku mõiste ja sellest tulenevad järeldused sõnastasid enam-vähem üheaegselt (1874–1875) prantslane J.A. Le Bel ja hollandlane J.H.van't Hoff. Üksiti pandi alus uuele teadusharule – stereokeemiale –, mis tegeleb molekulide ruumilise ehituse uurimisega. Eriti oluline on stereokeemia biokeemia jaoks.

Ühendis võib mitu tetraeedrilist süsinikku olla omavahel seotud. Siis on meil tegemist **süsinikahelaga.** Selline ahel võib olla mõne süsiniku pikkune, aga võib olla ka väga pikk, koosnedes sadadest või tuhandetest süsiniku aatomitest. Süsiniku ülejäänud valentsid on küllastatud vesiniku või mõne muu elemendi aatomitega.

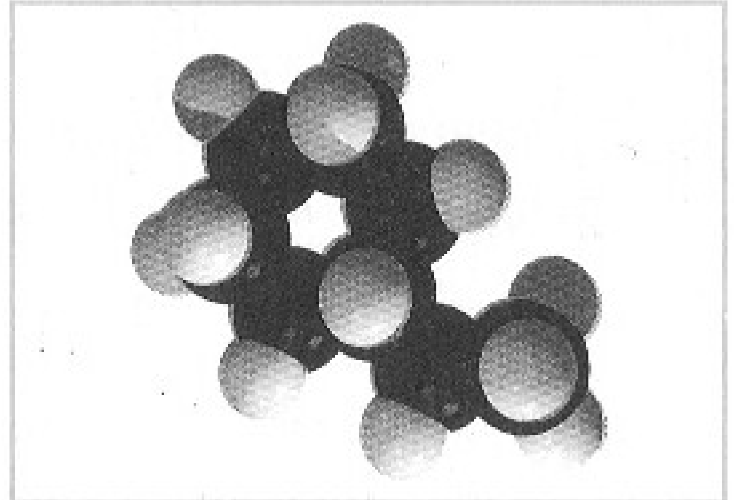
Süsinikahel võib olla **hargnemata.** Välja arvatud otsmised aatomid, on iga süsinik seotud kahe naabersüsinikuga:



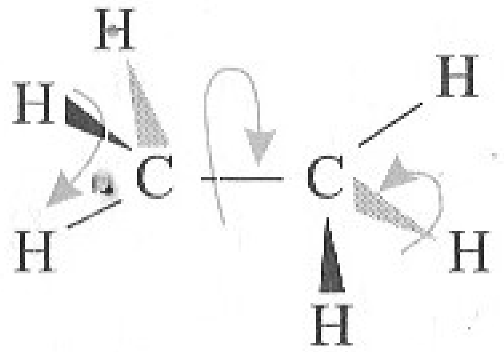
Süsinikahel võib olla **hargnev.** Hargnemiskohtades on süsinik seotud kolme või nelja naabersüsinikuga:



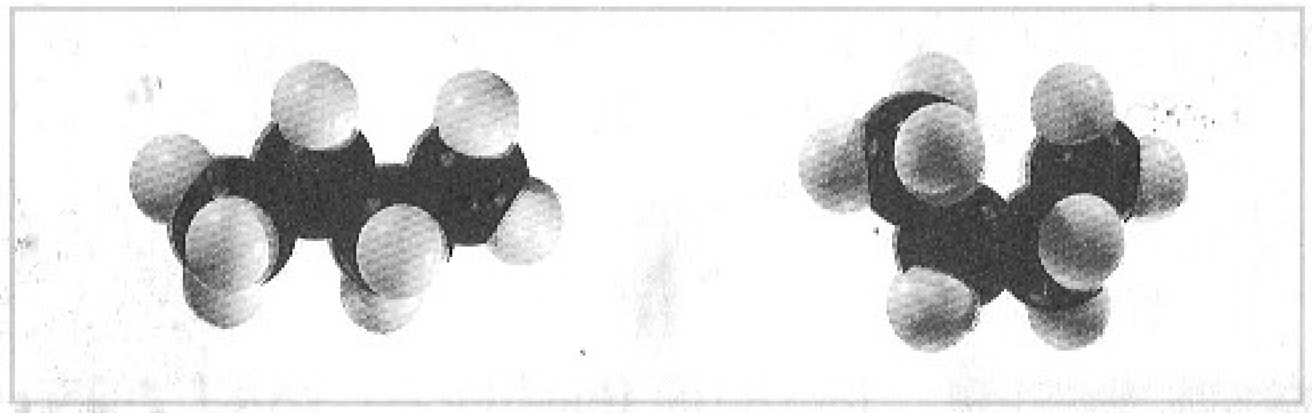
Süsinikahel võib olla tervikuna või osaliselt ringiks suletud. Selline ühend on **tsükliline:**



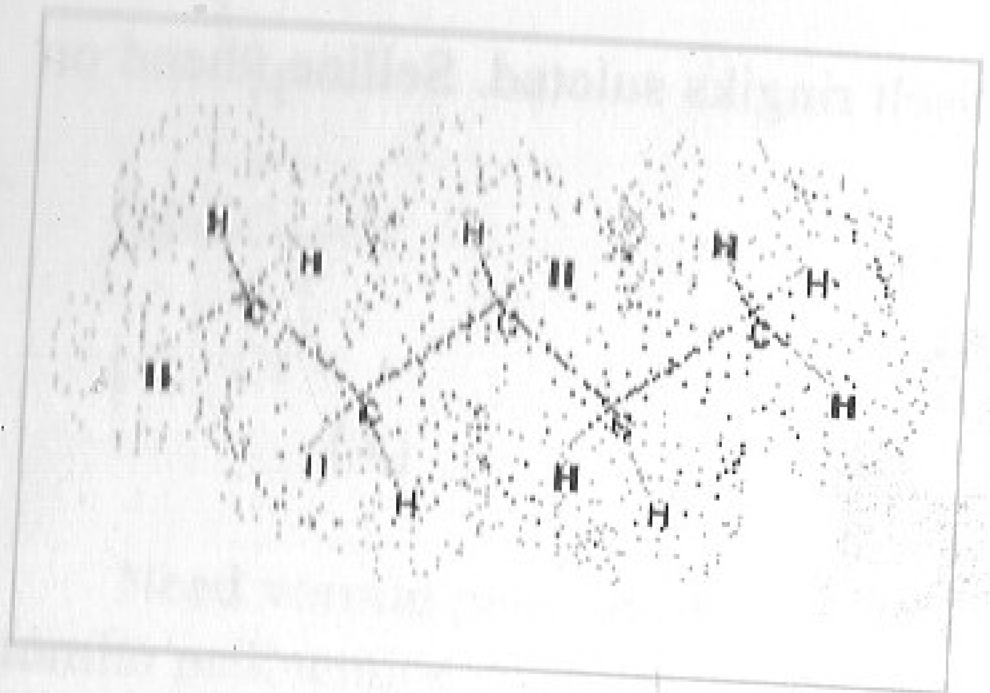
Üks σ-sideme eripäradest seisneb selles, et ta ühendab aatomeid just nagu varras või telg, mille ümber aatomid või aatomite rühmad võivad vabalt pöörelda, ja seda nad teevadki:

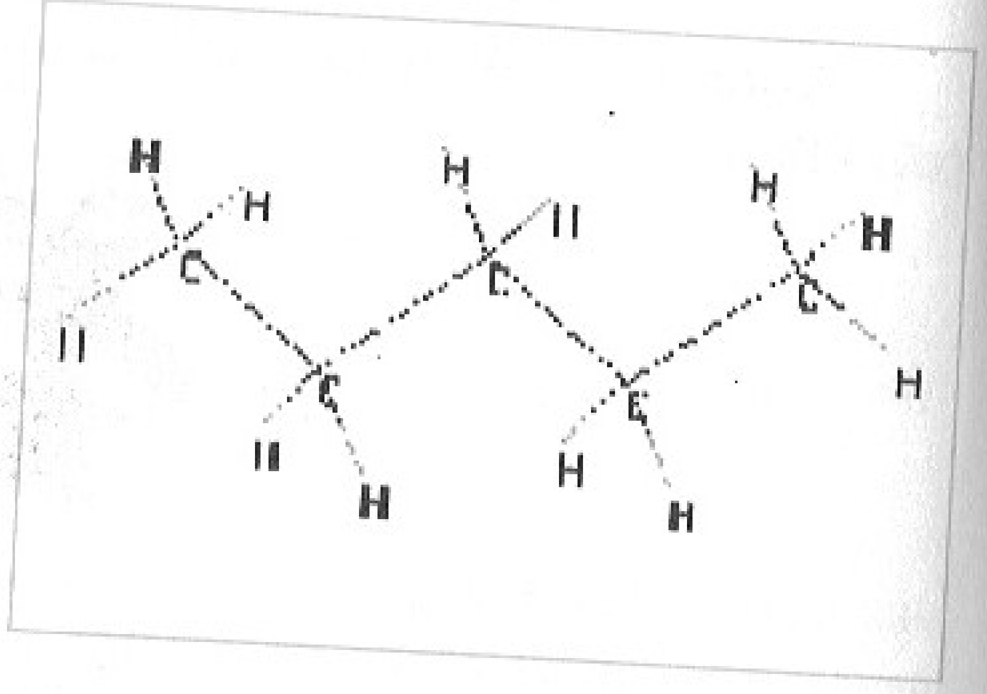


Pikemad süsinikahelad võivad sel viisil võtta väga erinevaid kujusid, mida nimetatakse **konformatsioonideks.**

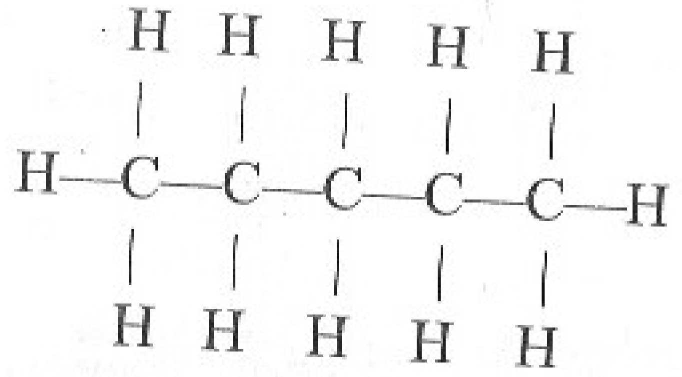


Ühes kujutatud konformatsioonidest on kõik aatomid üksteisest maksimaalselt võimalikul kaugusel. Teises on aga molekuli eri osad üksteisele väga lähedale, peaaegu kokkupuutumiseni pööratud. Aatomitel on elektronkatted, need aga tõukuvad üksteisest. Tõukumisjõud on seda suurem, mida lähemale aatomid omavahel viiakse. Loomulikult eelistab molekul sellist kuju e. konformatsiooni, kus tõukumised ja seega ka molekuli energia on minimaalsed. Selline ongi vasakpoolne konformatsioon meie pildil. Parempoolne on energeetiliselt kõige ebasoodsam ja molekul võtab sellise kuju väga harva. Loomulikult on võimalikud ka mitmesugused vahepealsed olekud. Soodsaimas konformatsioonis on süsinikahel siksakilise ehitusega, selline on ka tema projektsioon tasandile.





Ajaloolistel põhjustel ja mõneti ka trükitehnilise mugavuse tõttu on struktuurivalemites süsinikahel kujutatud lineaarsena, mis ei vasta tegelikkusele.



Meie ei peaks laskma end sellest häirida. Nüüd oskame struktuurivalemitest välja lugeda molekuli tõelist kuju.

JACOBUS HENDRICUS VAN'T HOFF (1852–1911) oli Amsterdami ja hiljem Berliini ülikooli professor. Sai 1901. a. Nobeli preemia. Tema nime kannab suur hulk füüsikalise keemia võrrandeid, seadusi ja teooriaid. Van't Hoff oli unistaja tüüpi, vaikne ja väga tagasihoidlik inimene. Mõned tema tehtud avastused seoti juhuslikult teiste teadlaste nimedega (nt. Le Chatelier' printsiip), kuid ta ei pannud seda kunagi pahaks.

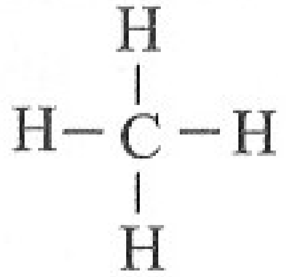
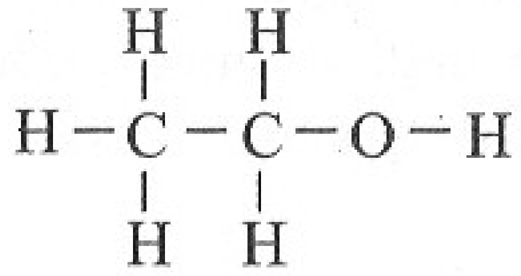
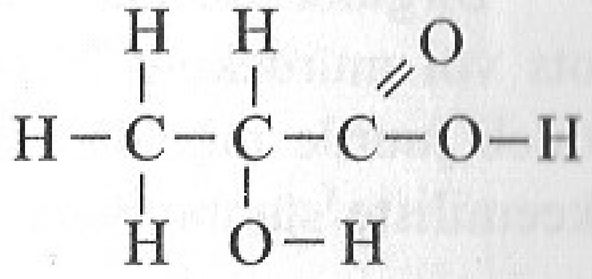
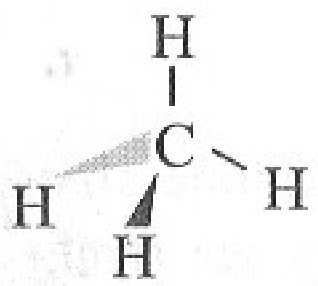
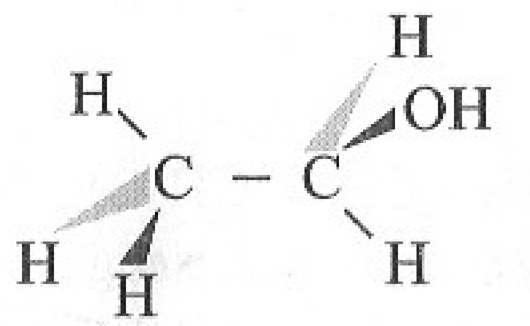
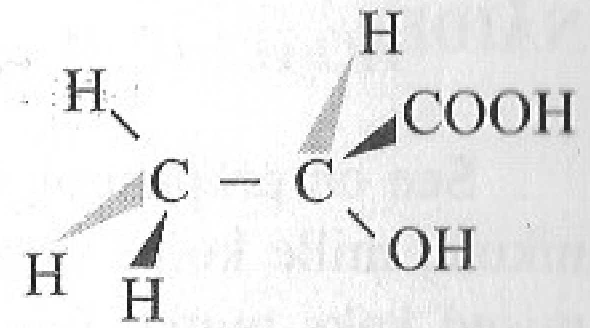
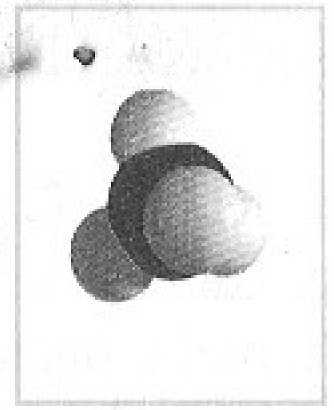
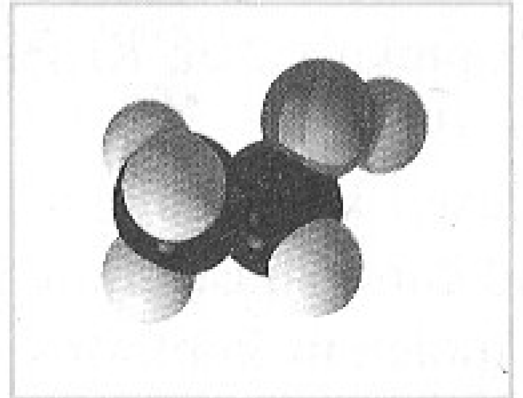
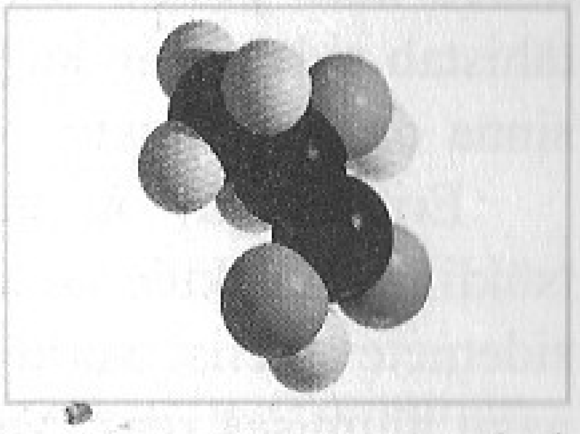
2.2. VALEMID JA STRUKTUURIVALEMID

Süsiniku aatomid on omavahel ja teiste elementide aatomitega seotud peaaegu alati kovalentsete sidemete abil. Seepärast on orgaanilise keemia objektiks enamasti molekul.

Molekuli ehitust väljendatakse valemite abil. Valemeid on mitut liiki ja nad kirjeldavad molekuli struktuuri erineva täpsusega.

Summaarne valem (molekulvalem) näitab, kui palju ja milliseid aatomeid molekulis on. Summaarne valem ei ütle, kuidas aatomid on omavahel seotud.

Struktuurivalem kirjeldab molekuli ehitust.

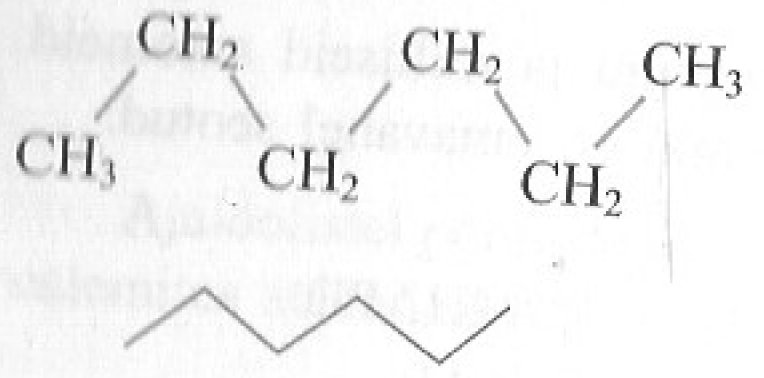
	METAAN	ETANOOL	PIIMHAPE
Summaarne valem	CH_4	C_2H_6O	$C_3H_6O_3$
Lihtsustatud struktuurivalem	CH_4	CH_3CH_2OH	$CH_3CHOHCOOH$
Klassikaline e. tasapinnaline struktuurivalem			
Ruumiline struktuurivalem			
Molekuli ruumi täitev mudel (hapniku aatomid on punast värvi)			

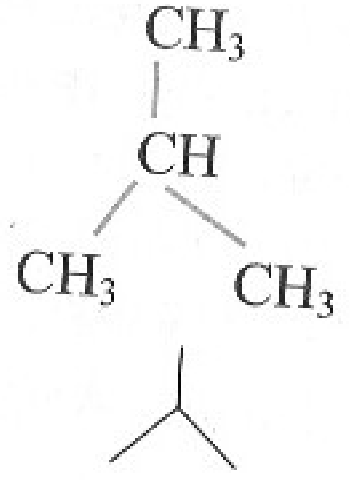
Lihtsustatud struktuurivalem näitab, millised aatomite rühmad on omavahel seotud. Ta ei ava kogu informatsiooni, kuid mahub hästi ühele reale.

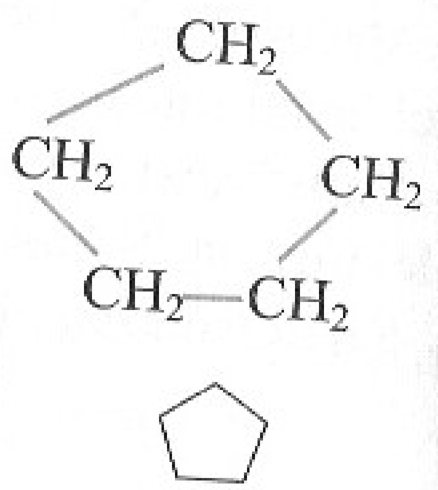
Tasapinnaline struktuurivalem näitab, millised aatomid ja milliste sidemetega on omavahel seotud. Ta on klassikaline selles mõttes, et on peaaegu muutumatul kujul kasutusel juba alates möödunud sajandist. Kuigi tasapinnaline struktuurivalem ei kajasta molekuli ruumilist ehitust, on ta siiski kõige sagedamini kasutatav.

Ruumilised struktuurivalemid, mida võib joonistada mitmel viisil, püüavad anda ettekujutuse molekuli ruumilisest ehitusest. Peale kirjeldatud struktuurivalemite kasutatakse orgaanilises keemias molekulide graafilisi kujutisi, mida võib ka struktuurivalemitena käsitleda.

Molekuli graafiline kujutis lähtub süsinikahela projektsioonist tasandile.







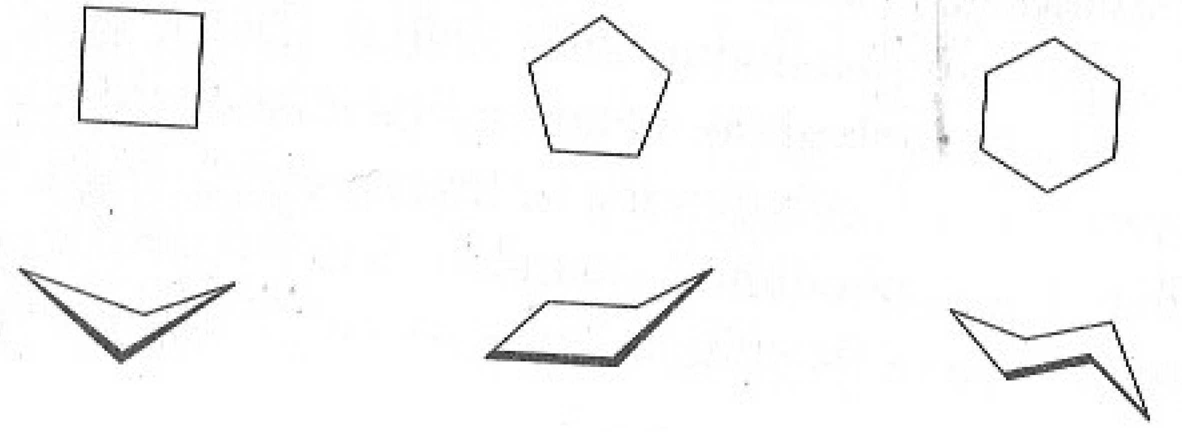
Näeme, et graafiline kujutis sarnaneb kiirkirjaga. Ta on ülevaatlik ja lihtne kirjutada. Graafiliste kujutiste kasutamisel tuleb silmas pidada alljärgnevat.

Sirglõik tähistab sidet kahe aatomi vahel. Süsinikke eraldi ei märgita. Kriipsu ots või murdekoht siksakil ongi süsiniku aatom. Ka vesinikke ei märgita. Neid tuleb juurde mõelda vastavalt süsiniku valentsile. Teised elemendid tähistatakse keemiliste sümbolitega.

NÄIDE.

See on propanool, $CH_3—CH_2—CH_2OH$. Siksakjoone alguspunkt vastab süsinikule, mille kolm valentsi on vabad, seega kujutab see punkt CH_3-rühma. Järgmised kaks punkti (ahela murdekohad) kujutavad $-CH_2$-rühmi. Viimane sirglõik tähistab sidet süsiniku ja hapniku vahel. Kriipsu teises otsas ei ole süsinikku, sest sinna on ju kirjutatud -OH rühm.

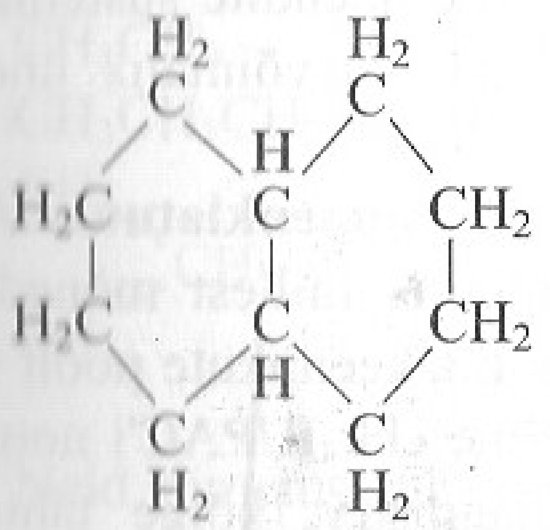
Eriti mugav on graafiliselt kujutada tsüklilisi molekule. Tavaliselt tähistavad tsüklilisi molekule vastavad korrapärased hulknurgad, kuid arvesse võttes tegelikke sidemetevahelisi nurki ja molekuli konformatsioone oleks õigem kujutis selline, nagu alumises reas. Meie valiku määrab see, mida parajasti tahame rõhutada.

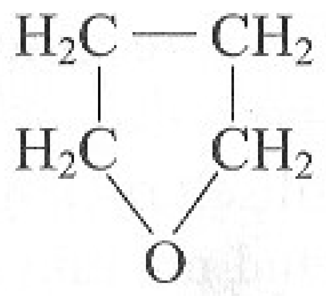


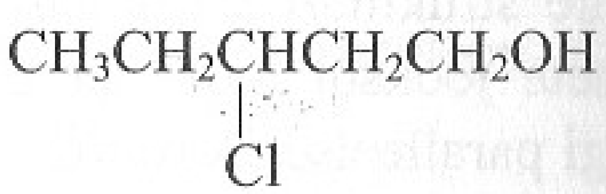
Erinevate struktuurivalemite definitsioonide päheõppimisel ei ole tähtsust, kuid valemite kasutamist peame harjutama. Struktuurivalemid on orgaanilise keemia kiri. Kirjaoskus tuleb tingimata omandada ja selleks peab tähestiku pähe õppima.

ÜLESANDED

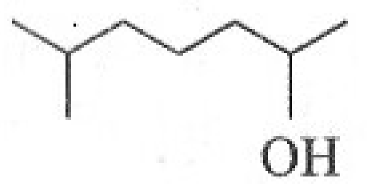
1. Mida tähendab nimetus „tetraeedriline süsinik"?
2. Miks on tetraeedriline ehitus sp^3-süsiniku jaoks soodsam kui tasapinnaline?
3. Milline erinevus on σ-orbitaalil ja s-orbitaalil? Mille poolest erinevad σ-elektronid ja s-elektronid? Too näiteid σ-sidemetest molekulides!
4. Täienda propanooli graafiline kujutis vesinikega nõnda, et saaksid ruumilise struktuurivalemi! Pea silmas tetraeedrilise süsiniku geomeetriat! Kirjuta võrdluseks ka tasapinnaline struktuurivalem!
5. Kujuta need struktuurid graafiliselt.

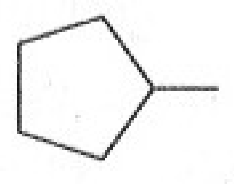




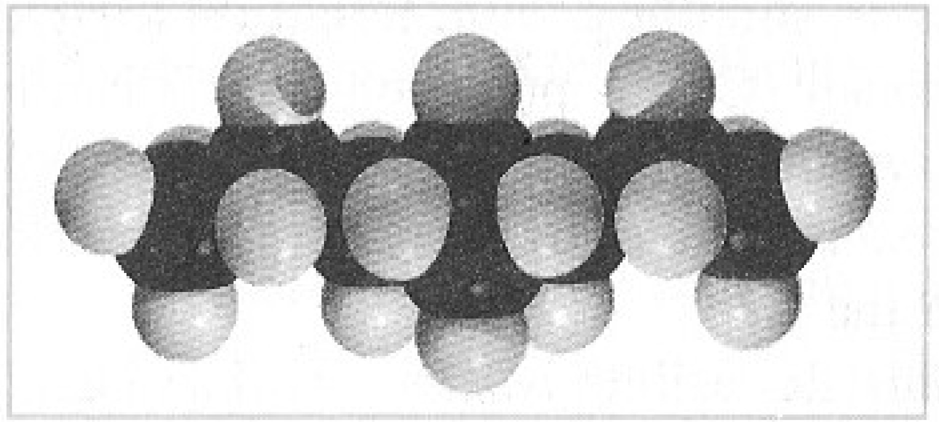


6. Kirjuta tasapinnalised struktuurivalemid.





7. Kujuta süsivesiniku molekul graafiliselt ja tasapinnalise struktuurivalemiga.



2.3. ALKAANID JA NENDE NOMENKLATUUR

Orgaanilised ühendid, mis koosnevad ainult süsiniku ja vesiniku aatomitest, on **süsivesinikud.**

Süsivesiniku molekul sisaldab süsinikahelat. Ahela ehituse järgi jaotatakse süsivesinikud ning kõik teised orgaanilised ühendid alifaatseteks ja tsüklilisteks.

Alifaatsed orgaanilised ühendid ei sisalda tsükleid. Tsükliliste ühendite süsinikahelas on üks või mitu suletud ringi, tsüklit.

Ainult tetraeedrilisi e. sp^3-süsinikke sisaldavad süsivesinikud on **alkaanid.** Alkaani süsinikahelas on kõik aatomid omavahel seotud σ-sidemete kaudu.

Igal orgaanilisel ühendil, ka igal alkaanil on oma nimetus. Paljudel ühenditel on mitu nimetust. Nagu teistelegi uutele objektidele, andis inimene ka keemilistele ainetele nimetused juhuslikult, sageli saamisviisist või omadustest lähtudes. Need on **triviaalsed nimetused**. Paljud neist on tänapäevalgi kasutusel, kuna nad on lühikesed, kuid nad ei anna teavet molekuli ehituse kohta. Suurt hulka triviaalseid nimetusi on raske meelde jätta. Keemikutele on olulisemad **süstemaatilised nimetused,** mis kajastavad ühendi keemilist struktuuri. Keeruliste ühendite süstemaatilised nimetused on pikad ja kohmakad, kuid nende põhjal on võimalik ühendi struktuuri täpselt üles märkida.

Aine struktuuri ja nimetust siduvate reeglite kogu on **nomenklatuur.** Aastakümnete jooksul loodi terve rida keemilisi nomenklatuure, millest mõned on praegugi paralleelselt kasutusel. Praktiliselt on kogu maailma keemikute poolt tunnustatud ja ametlikule kasutusele võetud nn. rahvusvaheline ehk IUPAC'i nomenklatuur (International Union of Pure and Applied Chemistry, kõige tähtsam keemikute rahvusvaheline organisatsioon), mille reegleid me nüüd õppima hakkame.

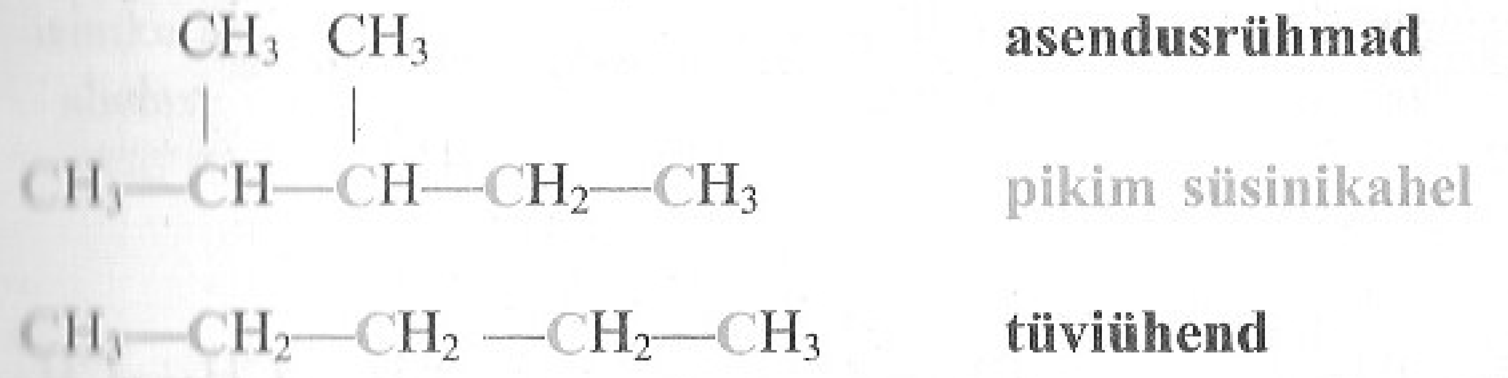
Kui struktuurivalemid on orgaanilise keemia kiri, võiks nomenklatuuri nimetada orgaanilise keemia keeleks. Nende abil suhtlevad keemikud omavahel. Iga orgaanilise keemia õppija peab selle keele teatud tasemel omandama.

Alustame alkaanide nomenklatuurist.

Alkaani tunnuseks on sõnalõpp -aan**. Sõnatüvi kirjeldab süsinikahela pikkust.** Nelja esimese alkaani (C_1-C_4) puhul on need sõnatüved *met*(aan), *et*(aan), *prop*(aan) ja *but*(aan) triviaalsed ning tuleks lihtsalt meelde jätta. Alates C_5 kasutatakse kreekakeelsete arvsõnade tüvesid: pentaan (penta), heksaan (heksa), heptaan, oktaan, nonaan, dekaan jne.

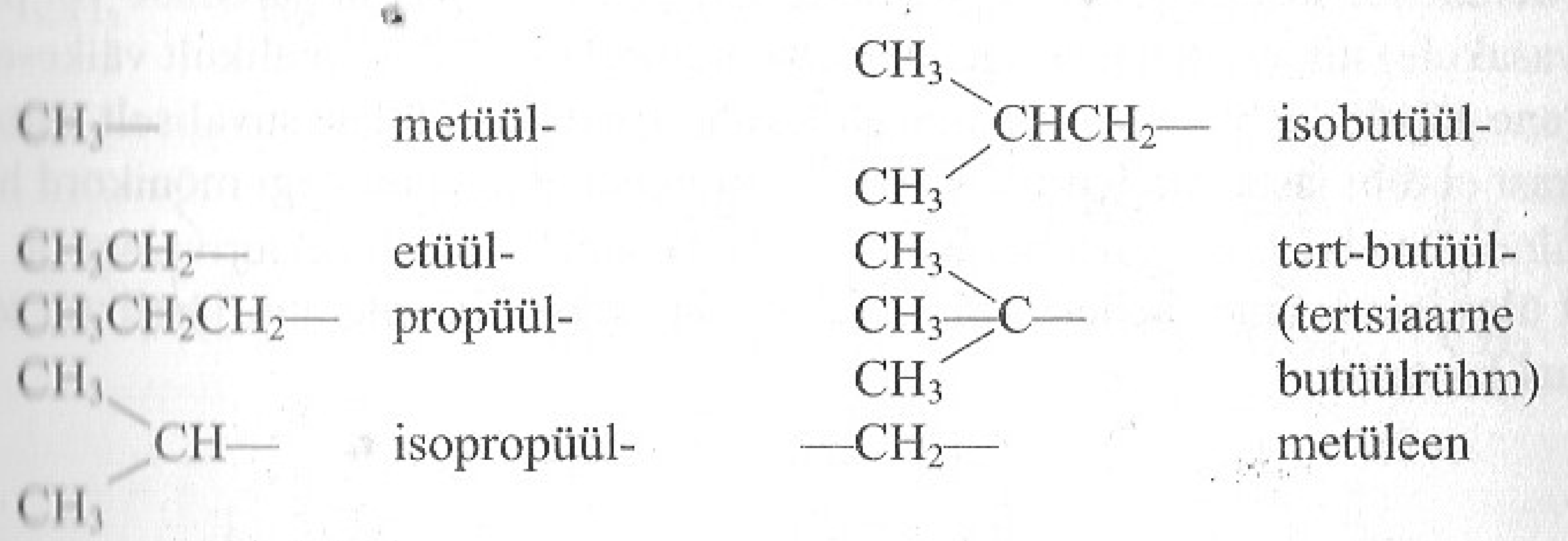
Tsüklilist ahelat tähistab eesliide *tsüklo-*: tsüklobutaan, tsükloheksaan jne.

Hargnenud ahela korral on nimetuse andmine pisut keerulisem. Kõigepealt leiame molekuli valemist pikima süsinikahela. Sellele hargnemata ahelale vastav süsivesinik olgu **tüviühend.** Hargnenud ahelaga ühendit käsitleme nii, nagu oleks tüviühendis teatud vesiniku aatomid asendatud süsivesinikrühmadega.



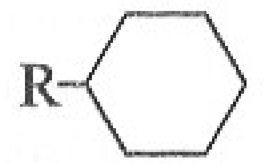
Alkaanist pärit asendusrühma nimetatakse alküülrühmaks. Alküülrühma nimetuse moodustamiseks lisatakse vastava alkaani sõnatüvele lõpp **-üül.** Mõne keerulisema ehitusega asendusrühma jaoks lubatakse kasutada triviaalnimetust.

Tavalisemad **alküülrühmad** on järgmised:



Neid nimetusi ühekorraga pähe õppida pole tarvis. Kasutamisel jäävad nad iseenesest meelde.

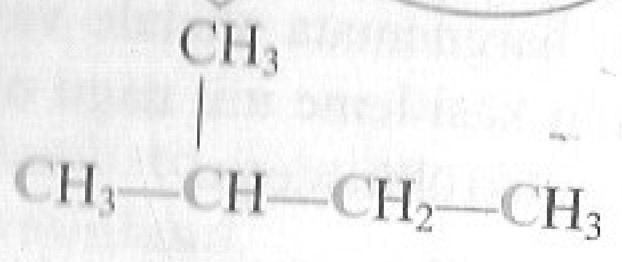
Alküülrühma tähis on R-. Nii sümboliseerib valem



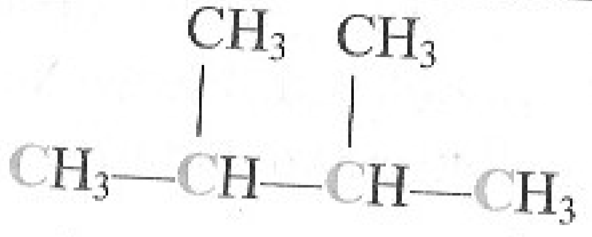
mistahes alküülasendatud tsükloheksaani, see ühend võib olla metüültsükloheksaan, propüültsükloheksaan, isobutüültsükloheksaan jne.

Asendusrühmade nimetused paigutatakse tüviühendi nimetuse ette. Mitut ühesugust asendusrühma tähistavad eesliited *di-*, *tri-*, *tetra-*, jne. Lõpuks tuleb näidata asendusrühmade tüviühendiga liitumise kohad. Selleks nummerdatakse tüviühendi ahelasüsinikud järjestikku ning **kohanumbrid** kirjutatakse asendusrühmi tähistavate eesliidete ette.

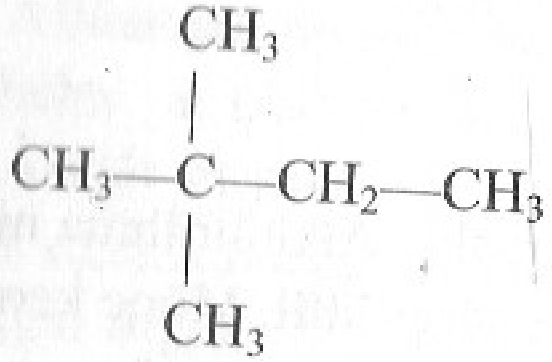
Nr. | asendaja | Nr. | asendaja | tüviühendi nimetus



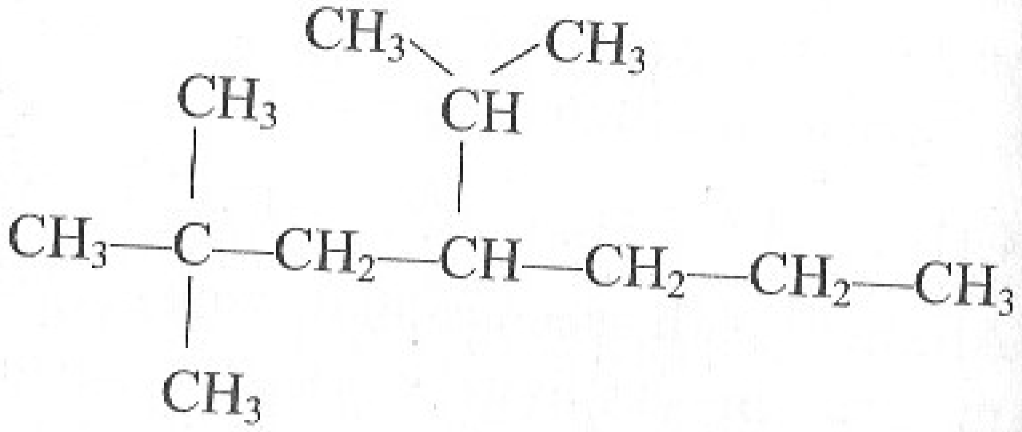
metüülbutaan



2,3-dimetüülbutaan



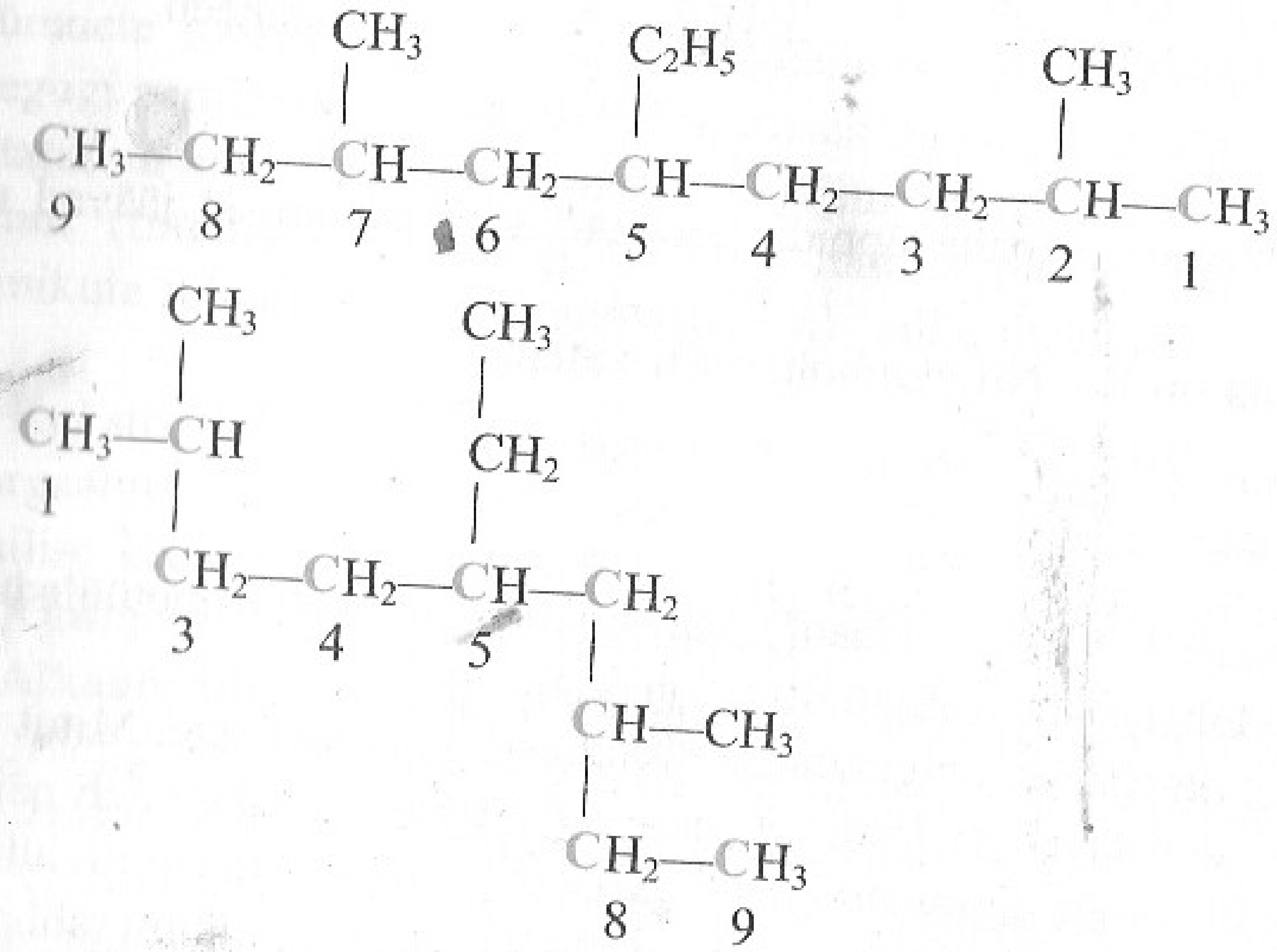
2,2-dimetüülbutaan



2,2-dimetüül-4-isopropüülheptaan

Tüviühendi süsiniku aatomid nummerdatakse (kas vasakult paremale või paremalt vasakule) nii, et asendusrühmade kohanumbrid oleksid võimalikult väikesed.

Pane tähele, et joonistel võime molekuli struktuuri küllalt suvaliselt esitada, seepärast ei tohi lasta end häirida sellest, et tüviühendi ahel ei olegi mõnikord horisontaalne. Vaatleme järgmist näidet, kus ühe ja sama aine struktuurivalem on erinevalt üles joonistatud. Sellest aga ei muutu aine keemiline olemus, järelikult tema nimetus ka mitte.



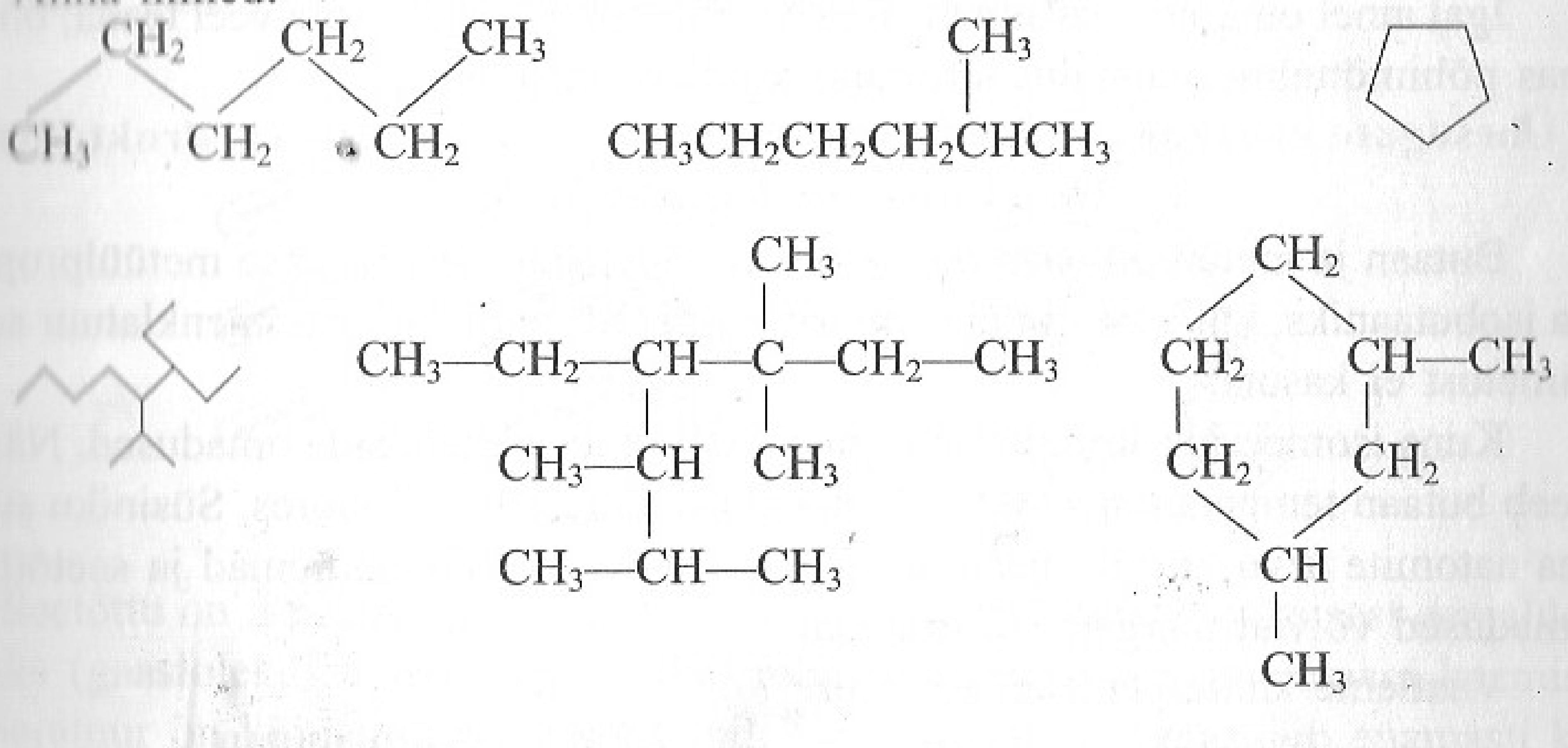
2,7-dimetüül-5-etüülnonaan

ÜLESANDED

1. Koosta tabel kümne tüvisüsivesiniku jaoks ning säilita kordamiseks.

Süsinike arv ahelas	Arvsõna	Alkaani nimetus	Alküülrühma nimetus	Tsükloalkaani nimetus
	...	...	...	...
4	-	butaan	butüül-	tsüklobutaan
5	penta	pentaan	pentüül-	tsüklopentaan

2. Anna nimed:



3. Kirjuta struktuurid tasapinnaliste struktuurivalemitega ja graafiliselt:
metüülpropaan
2,2,4-trimetüülpentaan
isobutüültsüklopentaan
1,4-dimetüültsükloheksaan

4. Millised eespool toodud alküülrühmade nimetustest on triviaalsed? Anna neile süstemaatilised nimetused! Seejuures pea meeles, et asendusrühma ahel nummerdatakse alates süsinikust, mis on seotud tüviühendi ahelaga.
Näide: isobutüül- = 2-metüülpropüül-

2.4. ISOMEERIA

Süsinikahel võib olla hargnemata (lineaarne) või hargnenud. Seetõttu võib eksisteerida mitu ühesuguse süsiniku aatomite arvuga ainet, näiteks butaan $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ ja metüülpropaan

CH_3
|
$CH_3—CH—CH_3$.

Kummagi aine molekulvalem on C_4H_{10}, kuid aatomite paigutus molekulis on erinev. Öeldakse, et neil ainetel on erinev **struktuur.**

Struktuur on määratud aatomite paigutusega molekulis ja nendevaheliste keemiliste sidemetega.

Igal ainel on kindel struktuur. Kui see mingil põhjusel ei ole veel teada, on olemas põhimõtteline võimalus struktuur kindlaks määrata.

Ühesuguse elementkoostise ja molekulmassiga, kuid erineva struktuuriga aineid nimetatakse isomeerideks.

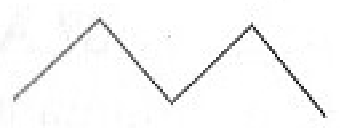
Butaan ja metüülpropaan on isomeerid. Seepärast nimetatakse metüülpropaani ka isobutaaniks, kuid see nimetus on triviaalne. Süstemaatiline nomenklatuur sellist nimetust ei kasuta.

Kuna isomeeride struktuur on erinev, on erinevad ka nende omadused. Näiteks keeb butaan temperatuuril –0,6 °C, isobutaan aga –10,2 °C juures. Süsiniku suurema aatomite arvu korral saavad struktuurierinevused olla suuremad ja seetõttu ka omadused võivad märgatavalt erineda.

Vaatleme kahte pentaani isomeeri:

pentaan
(normaalpentaan, n-pentaan*)

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$



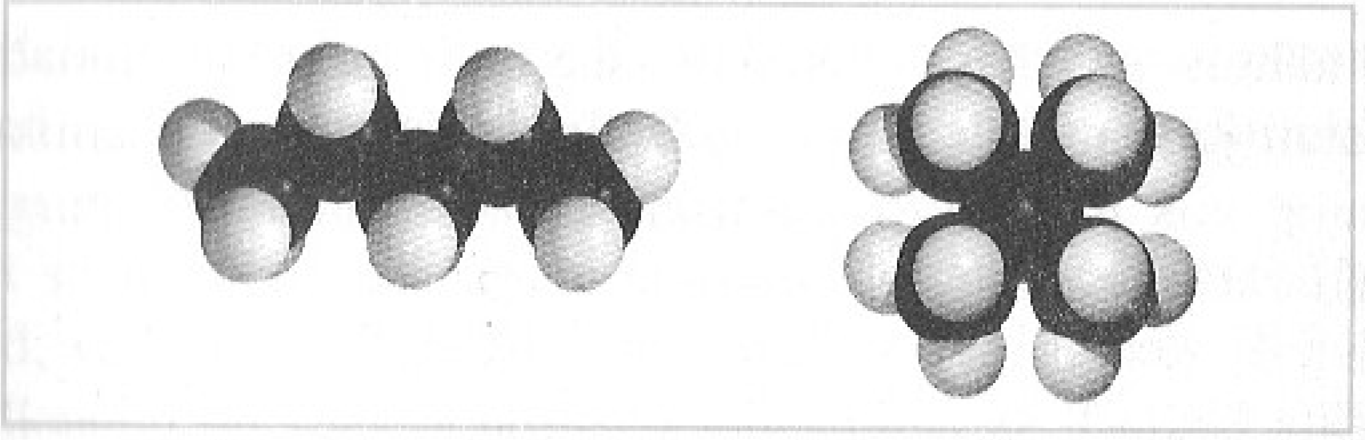
2,2-dimetüülpropaan
(neopentaan)

CH_3
|
$CH_3—C—CH_3$
|
CH_3

	pentaan	2,2-dimetüülpropaan
tihedus g/cm^3	0,621	0,613
keemistemp. °C	36	9,5

** lineaarse (hargnemata) ahelaga alkaane nimetatakse normaalalkaanideks ehk lühendatult n-alkaanideks.*

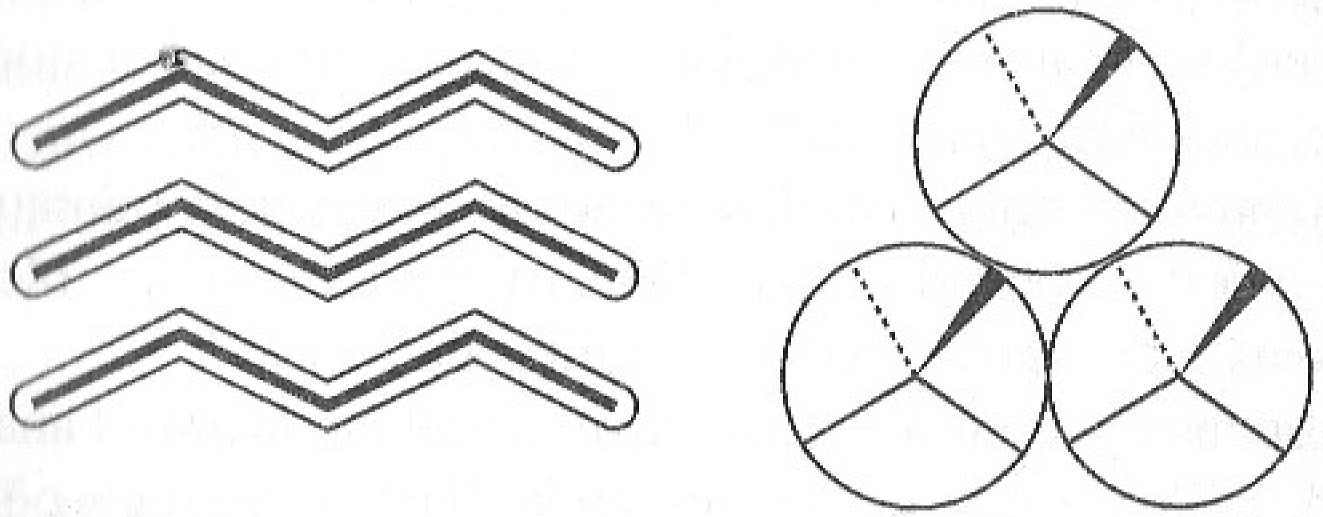
pentaan
(normaal-pentaan, n-pentaan*)



2,2-dimetüül-propaan
(neopentaan)

Mis põhjustab ühesuguse koostisega süsivesinikisomeeride omaduste erinevuse? Selle põhjustab molekuli kuju erinevus.

Süsivesinikahelate vahel toimib nõrk külgetõmbejõud. Molekulidevaheliste jõudude mõjul süsivesinike molekulid justnagu kleepuvad omavahel, kuigi üpris nõrgalt. Lineaarsed ahelad liibuvad palju suurema pinnaga, kui seda saavad teha hargnenud ahelaga, antud juhul kerakujulised molekulid:



Seetõttu on n-pentaani tihedus suurem ja tema molekulide üksteisest eemaldamiseks (gaasiolekusse viimiseks) kulub rohkem energiat, s.t. n-pentaani keemistemperatuur on kõrgem kui neopentaanil. Samasugune arutelu sobib enamasti ka sulamistemperatuuride erinevuste selgitamiseks.

Aine tihedus, sulamis- ja keemistemperatuur on iseloomulikud ja lihtsalt määratavad füüsikalised omadused. Ainete iseloomustamiseks kasutatakse teisigi **füüsikalisi omadusi.**

Igat ainet iseloomustavad **keemilised** ja **füüsikokeemilised** omadused, mis samuti on tingitud aine struktuurist. Siia kuulub võime reageerida ühtede või teiste ainetega, samuti lahustuvus vees või teistes lahustites, vastastiktoime veega (märgumine) jt.

Aine **bioloogilised omadused**, s.t. toime elusorganismidesse on seostatavad füüsikaliste ja keemiliste omadustega ning seetõttu ikkagi määratud aine struktuuriga. Bioloogilised omadused on näiteks lõhn, maitse, toksilisus jne.

Omadused sõltuvad aine struktuurist.

Isomeeria nähtus, s.o. ühesuguse koostise, kuid erinevate omadustega ainete esinemine avastati juba möödunud sajandi algul. Nähtus oli keemikutele tõsiseks mõistatuseks ning viis lõpuks arusaamisele ainete struktuurist ning struktuuri ja omaduste vahelisest seosest.

2.5. ALKAANIDE ESINDAJAID JA OMADUSI

Metaan CH_4 on lõhnatu ja värvitu gaas. Metaan on loodusliku gaasi ehk maagaasi peamine koostisosa (85–98%). Maapõuest ammutatakse määratuid koguseid maagaasi, mis kõrge surve all juhitakse torujuhtmeid mööda tarbijateni. Suur osa looduslikust gaasist kasutatakse kütteks, kuid ta on ka tähtis keemiatööstuse tooraine. Eesti impordib maagaasi Venemaalt.

Eesti põhjaranniku aladel eraldub maagaasi sügavatest puuraukudest ja neist ammutatavast veest. Majanduslikku tähtsust sel gaasil ei ole, kuid aastail 1906–1912 töötas Keri saare tuletorn kohaliku gaasi varal.

Metaan moodustub looduses orgaaniliste ainete lagunemisel anaeroobsete mikroobide toimel. Selline protsess võib toimuda näiteks veekogu põhjamudas, kust metaan eraldub mullikestena. Seepärast nimetati metaani varem ka soogaasiks. Metaan moodustub ka loomade ja inimese soolestikus toidu käärimise tagajärjel. Kui orgaanilist massi, näiteks majapidamisjäätmeid või sõnnikut kääritada hermeetilises anumas, nn. metaanitankis, saadakse biogaas, mis samuti koosneb peamiselt metaanist. Paljudes maades kasutatakse biogaasi maamajapidamiste kütuseks. Käärimisjääk säilitab endas kõik kasulikud elemendid (fosfor, kaalium, suurema osa lämmastikust), olles seega heaks põlluväetiseks.

Traagilisi õnnetusi põhjustanud kaevandusgaas esineb peamiselt kivisöekaevandustes. See gaas sisaldab palju metaani ning on seetõttu väga tuleohtlik.

Propaan C_3H_8 **ja butaan** C_4H_{10} (viimase mõlemad isomeerid) on vedelgaasi peamised koostisosad, mida saadakse nafta tootmise kõrvalsaadustena. Nad veelduvad toatemperatuuril mõneatmosfäärilise rõhu all. Vedelgaasi kasutatakse majapidamis- ja mootorikütusena. Ka vedelgaas imporditakse praegu Venemaalt.

Alkaanid sisalduvad mitmesugustes materjalides, mida toodetakse peamiselt naftast. Need on **vedelkütused,** nagu bensiin, petrool, diislikütus jne., ja **määrdeõlid.** Tuleb silmas pidada, et peale alkaanide on neis ka teisi süsivesinikke ning tänapäeva vedelkütustele ja määrdeõlidele lisatakse omaduste parendamiseks veel mitmesuguseid muid orgaanilisi aineid. **Parafiin** on peamiselt n-alkaanide (C_{18}–C_{40}) segu. Igapäevaelust tunneme parafiinküünlaid.

Vastavalt süsinikahela pikkusele ja ehitusele võivad alkaanid tavatingimustel olla gaasilised, vedelad või tahked ained. Vedelas või tahkes olekus on nad veest kergemad. Alkaanid on vees praktiliselt lahustumatud. Tahked alkaanid ei märgu veega. Seega on alkaanid **hüdrofoobsed** ehk vett-tõrjuvad. Alkaani molekulidel ei teki vastastikmõju vee molekulidega, mistõttu alkaanid ei segune veega ega märgu.

Nagu me allpool näeme, on alkaanid keemiliselt üsna inertsed, s.t. enamiku ainetega reageerivad nad väga aeglaselt või üldse mitte. Sellegipoolest ei ole alkaanide aurud või gaasilised alkaanid elusorganismidele ohutud. Inimesele ja loomadele on alkaanid tugeva narkootilise toimega. Õnneks ei lahustu nad vees ja seetõttu ka veres kuigivõrd oluliselt. Siiski kahjustavad alkaanid kesknärvisüsteemi ja suurte koguste sissehingamine võib olla surmav. Samuti on ohtlik alkaanide või nende segude sissevõtmine. Nahale võivad alkaanid toimida ärritavalt ning loomadele tekitavad nad karvkatte kahjustusi. Tahked alkaanid ei tungi organismi ega jaotu seal, seepärast on nad ohutud. Parafiini kasutatakse ka toiduainetööstuses ja meditsiinis.

ÜLESANDED

1. Loetle ja liigita ainete omadusi.
2. Leia kõik heksaani isomeerid, anna neile süstemaatilised nimetused ja kujuta nad ruumiliselt või vähemalt graafiliselt. Leia õpiku lisas olevast tabelist isomeeride füüsikalised konstandid ja püüa neid siduda struktuuriga!
3. Koosta tabel n-alkaanide C_1-C_{10} füüsikalistest konstantidest. Millised neist on tavatingimustel gaasilised, millised vedelas olekus? Leia n-alkaane, mis on tavatingimustel tahked ained!
   Kuidas muutuvad füüsikalised konstandid n-alkaani molekulmassi kasvades? Vanemates õpikutes põhjendatakse neid muutusi molekulmassi kasvamisega, kuid see seos ei ole põhjuslik. Põhjenda oma järeldusi molekulidevahelistest jõududest lähtudes!
4. Iseloomusta hüdrofoobseid aineid!
5. Mitmesuguste poonimis-, puhastus- ja hooldusvahendite valmistamisel lisatakse segusse parafiini. Miks?

2

2.6. ORGAANILISTE AINETE OKSÜDEERUMINE

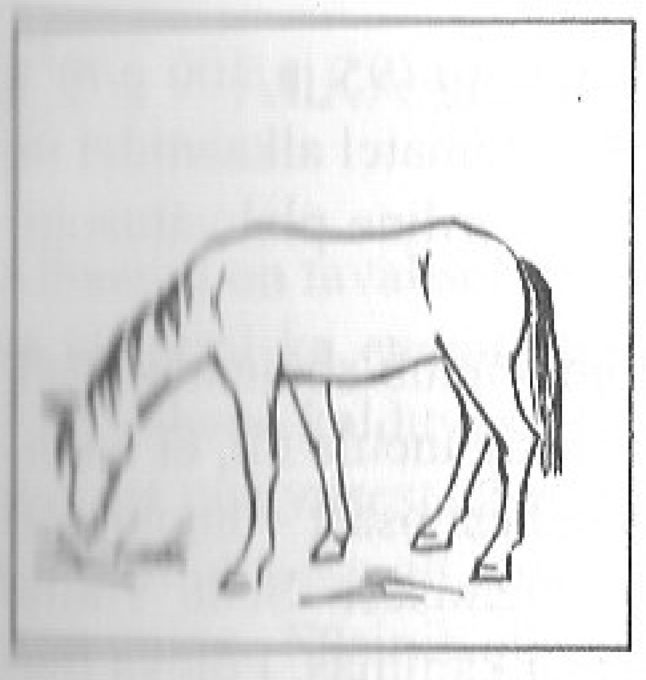
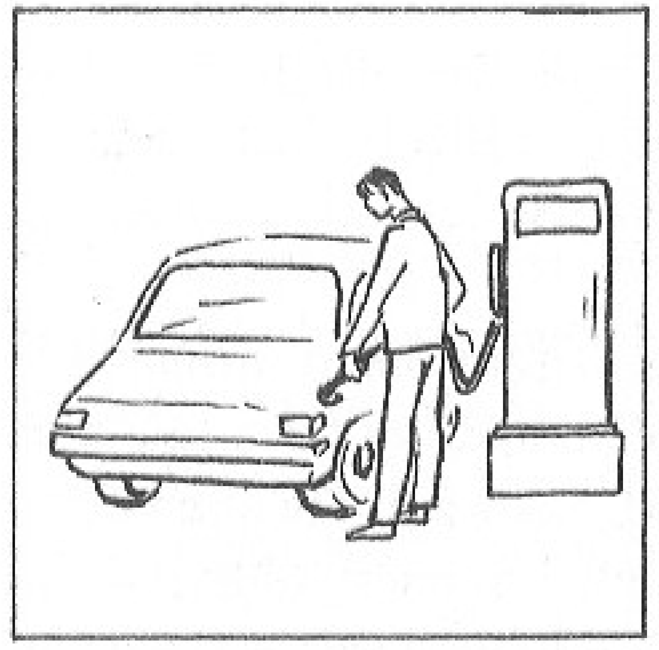
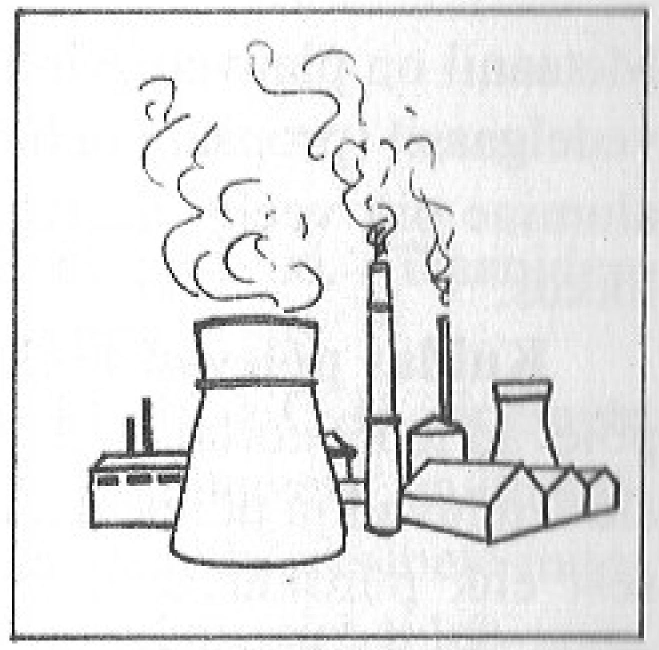
Süsinik on element, mis esineb niihästi oksüdeerunud kui ka redutseerunud kujul. **Praktiliselt kõik orgaanilised ained on redutseerijad**, s.t. nad võivad oksüdeeruda mitmesuguste oksüdeerijate toimel. Kõige enam redutseerunud süsinik esineb lihtsaimas orgaanilises aines – metaanis, oksüdatsiooniaste on seal –IV. Süsiniku maksimaalne oksüdatsiooniaste +IV esineb süsinikdioksiidis CO_2, mida peetakse anorgaaniliseks aineks. Metaanist erinevates ainetes on süsiniku oksüdatsiooniastmel vahepealsed väärtused.

Kuidas arvutatakse süsiniku oksüdatsiooniastet?

Terve molekuli kohta võib arvutada süsiniku keskmise oksüdatsiooniastme, kuid iga üksiku süsiniku oksüdatsiooniastme võib arvutada ka eraldi. Ühes molekulis võib olla erineva oksüdatsiooniastmega süsiniku aatomeid. Kui molekuli koostises süsiniku aatom on seotud ainult süsiniku aatomitega, on tema oksüdatsiooniaste null. Iga side vesinikuga alandab süsiniku oksüdatsiooniastet ühe ühiku võrra, iga side hapniku, lämmastiku või muu elektronegatiivsema aatomiga tõstab seda ühe ühiku võrra. Süsiniku keskmine oksüdatsiooniaste molekulis on küllaltki formaalne suurus, kuid arvutuste tegemiseks vajalik.

Kõige tavalisem oksüdeerija on molekulaarne hapnik, kas õhu koostises olevana või vees lahustunult. Oksüdeerijateks võivad olla ka hapnikurikkad anorgaanilised ained, nagu nitraadid, kloraadid jt. Mistahes **orgaanilise aine täielikul oksüdeerumisel**, olenemata oksüdeerija liigist ja oksüdeerimise viisist, **moodustuvad süsinikdioksiid ja vesi**. Osalisel oksüdeerumisel tekivad mitmesuguse oksüdatsiooniastmega ained. Niiviisi võib valmistada süsivesinikest alkohole või orgaanilisi happeid.

Oksüdeerumisreaktsioonidel eraldub märkimisväärne hulk energiat. Energia vabanemine oksüdeerumisel tähendab seda, et põhimõtteliselt on kõik orgaanilised ained energiaallikad. Nende põlemisel või plahvatamisel, aga ka elusorganismides oksüdeerumisel eraldub energiat, mis lõpuks muutub ikkagi soojuseks. Põlemine ja bioloogiline oksüdeerumine on reaktsioonide poolest erinevad, kuid lõpptulemuselt ühesugused. Nii põlemisgaasides kui ka elusolendite poolt väljahingatavas õhus on alati süsinikdioksiidi ning veeauru. Eralduv energia kasutatakse looduses organismide elutegevuse tagamiseks, inimtegevuses aga masinate käivitamiseks. Kütuste puhul arvutatakse kütteväärtust, toit- ja toiduainete puhul nende energeetilist väärtust, mida nimetatakse ka toiteväärtuseks või kalorsuseks. Viimane on lähedane samade ainete kütteväärtusele.

Mis ühendab neid pilte?

Hapniku osavõtul toimuvad **oksüdeerumisprotsessid võivad kulgeda väga erineva kiirusega**. Toiduained riknevad õhu käes seistes, värvid pleekuvad, materjalid (puit, tekstiil) muutuvad rabedaks. Paljudel juhtudel on tegemist oksüdeerumisega õhuhapniku toimel. Need protsessid on aeglased. Oksüdeerumisreaktsioone saab vajaduse korral kiirendada katalüsaatorite abil. Ka elusorganismides toimuvad oksüdatsiooniprotsessid katalüsaatorite – ensüümide vahendusel. Ensüümide ülesandeks pole aga niivõrd reaktsioonide kiirendamine, kui nende vaoshoidmine – suunamine kindlat rada pidi, et tagada protsessi maksimaalne kasutegur. Sel põhjusel kulgeb bioloogiline oksüdeerumine, mida nimetatakse ka hingamiseks, põlemisega võrreldes suhteliselt aeglaselt.

Oksüdeerumisreaktsioone võib oluliselt kiirendada temperatuuri tõstmisega. Sel juhul võime jõuda põlemise või **plahvatuseni**. Viimane on põlemise eriliik. Ülikiire põlemisprotsessi tulemusena vabanev energia tekitab plahvatuskohas temperatuuri järsu tõusu. Plahvatuse purustavat toimet põhjustab tekkiv kõrge rõhk ja leviv lööklaine. Plahvatus võib kaasneda ka aine kiire lagunemisega, kui seejuures eraldub suur kogus gaasilisi aineid.

Orgaanilised ained põlevad auru olekus, segunenult õhu või hapnikuga. **Põlemisprotsessi peab alati initsieerima süütamisega.** Edasi on kõrge temperatuur tagatud oksüdeerumisel eralduva soojusega. Vedelik ise ei põle, sest ta ei segune õhuga piisavalt. Põlevad vedeliku kohal olevad aurud. Mida lenduvam on orgaaniline aine, seda ägedamalt ta põleb.

Gaaside või aurude segud õhuga võivad teatud koostissuhte korral plahvatada. Plahvatusohtlikul segul õhuga on alumine ja ülemine kontsentratsioonipiir. Alla või ülalpool sellest piirist plahvatust ei toimu. Paljudele orgaanilistele ainetele on iseloomustav õige madal plahvatusohtliku segu alumine piirkontsentratsioon.

Metaanil on plahvatusohtliku segu piirid 5 ja 15 % ruumala järgi (95 ja 300 g/m^3), vedelgaasil (propaani ja butaani segul) umbes 1,5 ja 9 %. Kõrgematel alkaanidel on alumine piir veelgi madalamal. Sellest siis ka bensiiniaurude eriline plahvatusohtlikkus.

Kuidas põlevad tahked orgaanilised ained? Kui aine lendub soojendamisel, põlevad tema aurud. Kui aine ei aurustu, peab ta põlemiseks lagunema nii, et tekiksid lenduvad ja põlevad ained. Sel juhul koosneb protsess kahest osast – lagunemisest ehk pürolüüsist ja oksüdeerumisest ehk tegelikust põlemisest. Seda võime näha, kui tähelepanelikult jälgime halgude põlemist ahjus või kaminas. Põleva materjali kustutamisel veega on peamine efekt tingitud jahutamisest, mistõttu pürolüüs lakkab ja leek kustub toidupuudusest.

Pürolüüsiks nimetatakse aine lagunemist kõrge temperatuuri toimel. Pürolüüsireaktsioonid on keerulised, nende tulemusena tekib väga erinevaid aineid. Orgaaniliste ainete kuumutamisel õhu juurdepääsuta saadakse mitmesuguseid lenduvaid aineid, ka veeauru. Sageli võib täheldada aine söestumist, polümeersete ainete teket jm. kõrvalprotsesse. Tahkete kütuste, nt. põlevkivi utmine on samuti pürolüüsiprotsess.

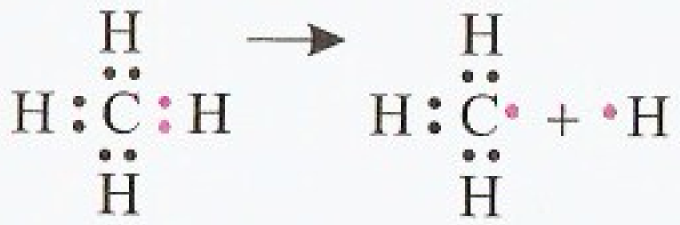
Täielik põlemine toimub piisava hapnikuhulga olemasolul. Õhu (hapniku) puudujäägi korral ei ole põlemine täielik, süsinikdioksiidi kõrval moodustuvad osaliselt oksüdeerunud orgaanilised ained, süsinikoksiid ja süsi. Leegis oksüdeerumata jäänud süsinikuosakesed eralduvad tahmana. Tahma moodustumine viitab mittetäielikule põlemisele. Süsiniku osakesed võivad tekkida ka pürolüüsiprotsessis. Leegis kuumenevad süsiniku tahked osakesed helendumiseni. Ilma nende osakeste helendumiseta on leek peaaegu värvusetu.

2.7. ALKAANIDE KEEMILISED OMADUSED

Alkaanid on tavalisel temperatuuril oksüdeerijate suhtes üpris püsivad. Alkaanidesse ei toimi ka enamik kontsentreeritud hapetest ega leelised.

Vähene kalduvus teiste ainetega reageerida on tingitud C–C ja C–H sidemete suurest püsivusest. Reaktsiooni kulgemiseks, s.t. ainete muundumiseks on enamikul juhtudel esmalt tarvis side(med) lõhkuda, et võiks toimuda uute sidemete moodustumine. Süsinik-süsinik- ja süsinik-vesinik sidemete lõhkumiseks tuleb anda molekulile hulk energiat kas tugeva kuumutamise teel või energiarikka kiirguse abil.

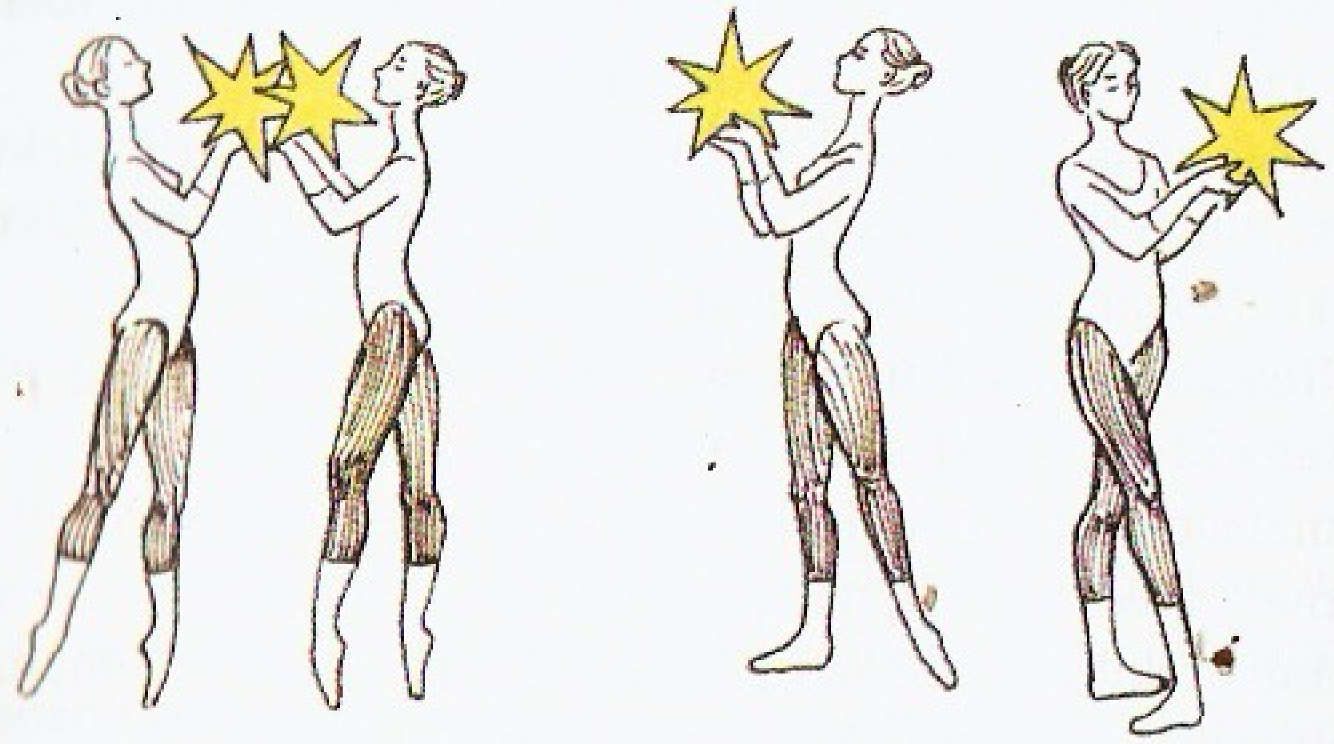
Sidemed alkaani molekulis on mittepolaarsed. Elektronpilv on sidemega seotud aatomite vahel ühtlaselt jaotunud. Sideme katkemise korral alkaani või mõne muu aine molekulis see jaotus säilib – kummalegi osakesele, mis tekib sideme lõhkumisel, jääb üks elektron sidet moodustanud elektronipaarist.



Osake, mille mingil orbitaalil asub üksik paardumata elektron, kannab nimetust **radikaal** (vanem nimetus – vaba radikaal). Selles reaktsioonis katkes metaani molekuli C–H side ning moodustus kaks radikaali – metüülradikaal ja vesinikradikaal. Radikaalide tekkega võib katkeda ka C–C side, näiteks propaan võib laguneda etüül- ja metüülradikaaliks.

$$CH_3\text{—}CH_2\text{—}CH_3 \rightarrow CH_3CH_2^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$$

See reaktsioon on **radikaaliline dissotsiatsioon.**

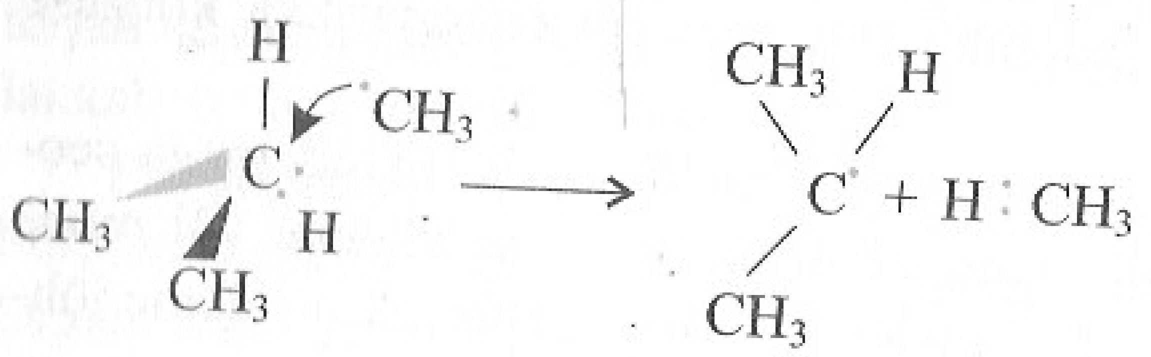


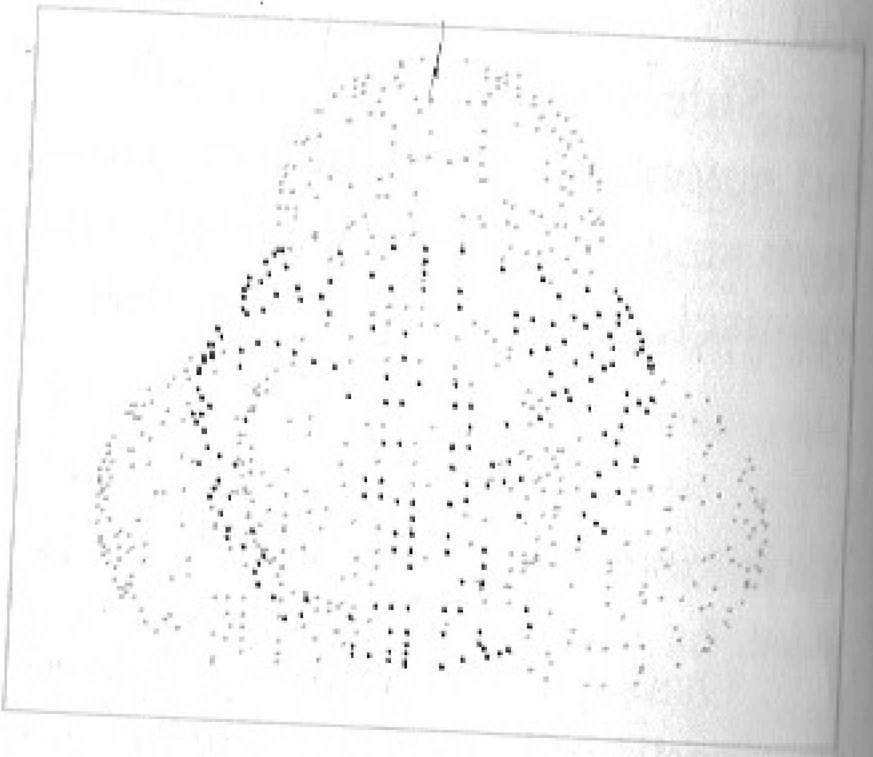
Radikaal on kõrge energiaga osake. Radikaal püüab igal võimalusel ühendada oma üksiku elektroni mingi teise osakese elektroniga elektronipaariks, sest nii tekib stabiilne (madalama energiaga) osake.

$$CH_3CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}H \rightarrow CH_3—CH_3$$

See on **radikaalide taasühinemine ehk rekombineerumine.**

Radikaal võib rünnata stabiilset molekuli. Alkaani molekulis on radikaalile kättesaadav vesiniku aatom, kuna süsinik on vesinike poolt varjatud.





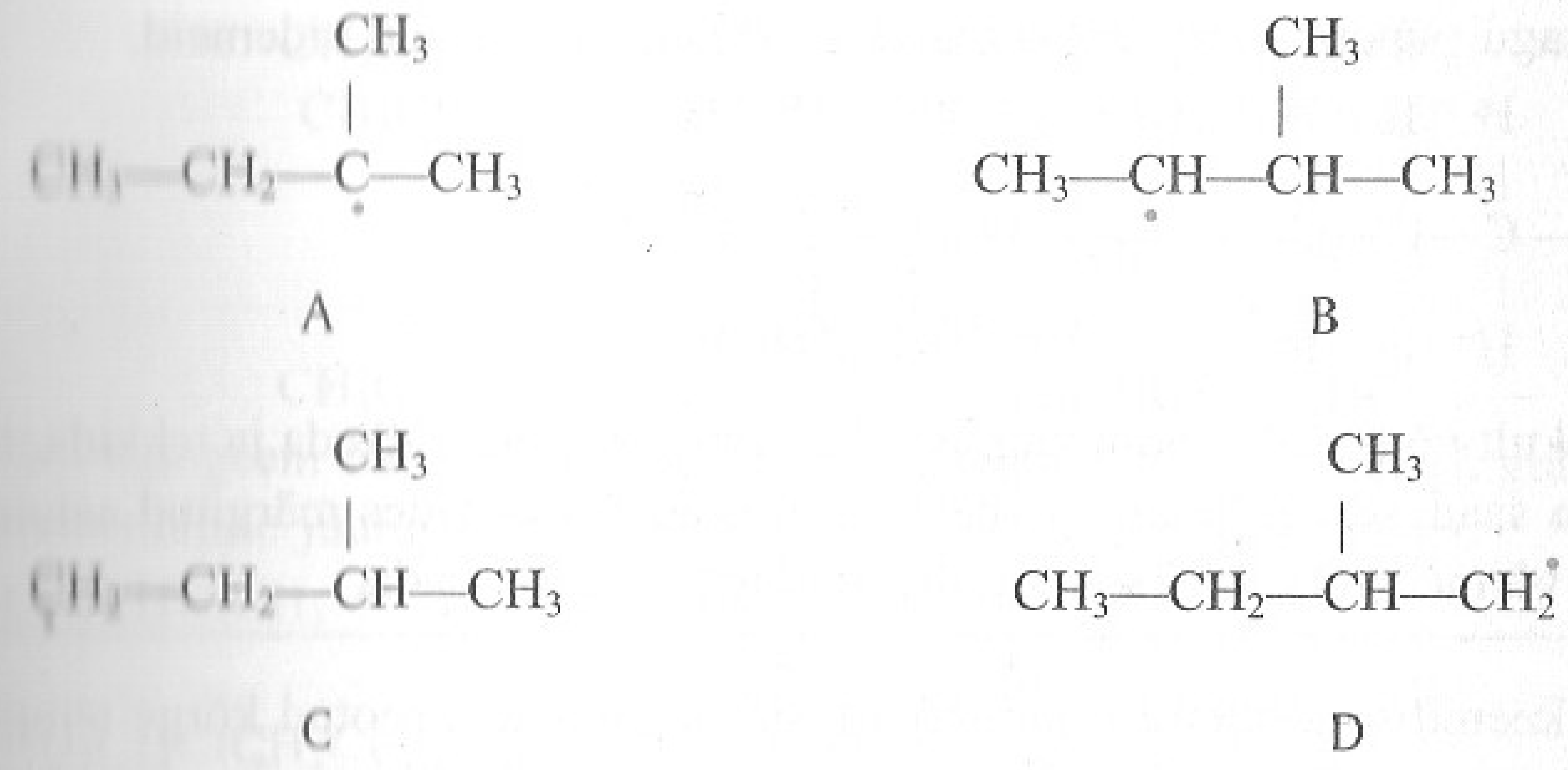
Süsiniku aatom on ümbritsevate aatomite tõttu raskesti ligipääsetav

Rünnatud propaanist tekkis propüülradikaal ja metüülradikaalist vesiniku liitmise teel metaan. Propüülradikaal jätkab „kullimängu". Tulemuseks on **ahelreaktsioon.** Niisuguse „kullimängu" eripäraks on paljude „kullide" üheaegne tormamine ja iseäranis see, et kaks „kulli" kokku põrgates lakkavad „kulliks" olemast – omavahel põrkudes radikaalid tavaliselt rekombineeruvad. Sellisel juhul reaktsiooniahel katkeb. Sage ahelate katkemine summutab reaktsiooni. Reaktsioon kulgeb hästi siis, kui radikaale pidevalt juurde tekitatakse.

Radikaal võib rünnata suvalist vesiniku aatomit alkaani molekulis, kuid atakk ei ole ühteviisi tulemuslik erinevate süsiniku aatomite juures. Alküülrühmad soodustavad radikaalitsentri moodustumist süsiniku aatomil.

Radikaalitsenter süsiniku aatomi juures tekib seda kergemini, mida rohkem C-C sidemeid on sellel süsinikul.

Niisiis, metaan osaleb sellistes reaktsioonides üpris loiult. Propaan reageerib ladusamalt ja eeskätt nii, nagu viimati kirjutatud reaktsioonivõrrandist näha. 2-metüülbutaanist tekib kiiresti ja ülekaalukalt radikaale A, vähem radikaale B ja üpris vähe selliseid nagu C ja D.



Alkaanide tüüpilised reaktsioonid on pürolüüs ja oksüdeerumine. Need protsessid kulgevad harilikult radikaalide tekkimise kaudu.

Pürolüüsi tulemusel alkaanid lagunevad mitmel viisil või isomeeruvad nii, et moodustuvad hargnenud ahelaga ühendid.

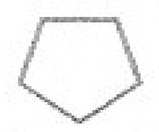
Alljärgnevad näited ei ole päheõppimiseks, sest tegelikult on need protsessid keerulisemad ja pealegi tekib väiksemates hulkades ka mitmesuguseid teisi ühendeid. Olulisem on praegu üksikasjaliselt analüüsida, millised sidemed katkesid ja millised tekkisid iga protsessi käigus.

A. $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$

B. $2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2$

C. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + CH_3CH_3$

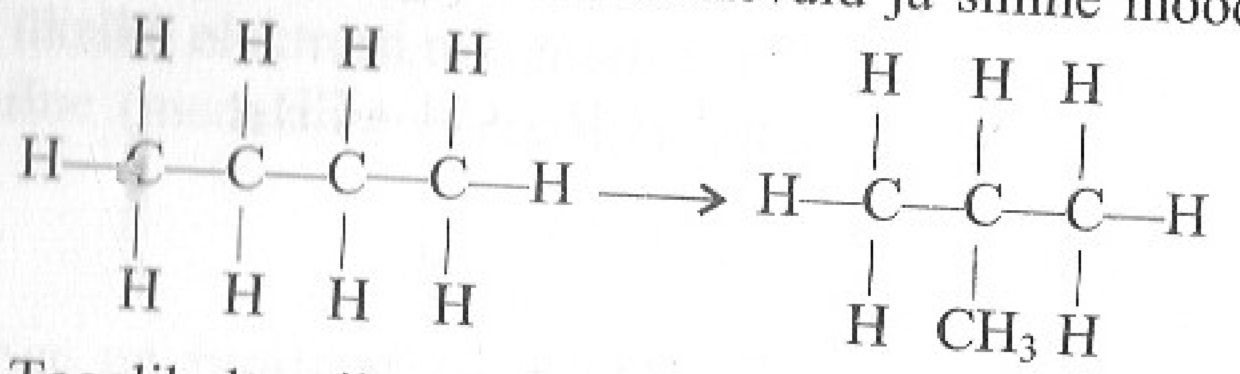
D. $CH_3CH_2CH_2CH_3 \rightarrow CH_3—CH(CH_3)—CH_3$

E. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \rightarrow$  $+ H_2$

JUHIS.

B. Ühend C_2H_2 võiks vähemalt formaalselt moodustuda kahe CH osakese ühinemisel. Sellise osakese tekkeks peaks metaani molekulis katkema kolm C–H sidet. Vabanenud vesiniku aatomid ühinevad molekulideks.

D. Tähistagu punane värv katkevaid ja sinine moodustuvaid sidemeid.



Tegelikult võib reaktsiooni käigus rohkemgi sidemeid katkeda ja tekkida, kuid lähteaine ja saaduse võrdlemisest see alati ei ilmne. Kasutades märgitud aatomeid (isotoope) võime protsessi üksikasjades rohkem selgust saada.

Nafta keemilise töötlemise põhiprotsessid on enamasti seotud kõrge temperatuuri kasutamisega (pürolüüsiga) ja seda nimetatakse krakkimiseks. Krakkimise käigus pikad süsinikahelad katkevad lühemateks, need omakorda isomeeruvad. Niiviisi saadakse naftast selliseid süsivesinike segusid, mis sobivad bensiini või teiste mootoriküttuste tootmiseks. Nafta krakkimine on üpris vana tehnoloogia. Tänapäeval on lihtne krakkimine enamasti asendatud katalüütiliste protsessidega, mida saab täpsemini juhtida. Katalüsaatoritena kasutatakse alumiiniumsilikaate või tseoliite.

Oksüdeerumise näideteks on järgmised reaktsioonid:

$$2CH_3CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow 2CH_3\text{—}CH(OH)\text{—}CH_3$$

(2-propanool)

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3\text{—}CH(Cl)\text{—}CH_3 + HCl$$

(2-kloropropaan)

Et ka teine neist on alkaani oksüdeerumise protsess, võib veenduda, arvutades ühendite oksüdatsiooniastmed võrrandi eri pooltel.

Reaktsioon hapnikuga algab vesiniku äravõtmisega alkaanist, kusjuures moodustub peroksiidradikaal $^{\bullet}OOH$. See reaktsioon on tavalisel temperatuuril väga aeglane ega kulge üheselt, s.t. tema käigus moodustub hulk erinevaid saadusi.

Klooriga (või broomiga) toimuva protsessi võtmereaktsiooniks on halogeeni molekuli lõhkumine radikaalideks. Seda suudab kõrge temperatuur või ultraviolettkiirgus:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet}$$

Protsessi edasist kulgu võime juba ennustada:

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_3 + HCl$$

$$CH_3\dot{C}HCH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3CH(Cl)CH_3 + Cl^{\bullet}$$

ja ahel võib jätkuda

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl^{\bullet} \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_3 + HCl$$

Kui halogeeni on piisavas hulgas, võib asendus toimuda järk-järgult ka teiste süsinikuaatomite juures (summaarselt on see ju asendusreaktsioon):

$$CH_3CHClCH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CHClCH_2Cl + HCl$$

(1,2-dikloropropaan)

$$CH_3CHClCH_2Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2ClCHClCH_2Cl + HCl.$$

(1,2,3-trikloropropaan)

Mitu asendust ühe süsiniku aatomi juures läheb väga raskesti. Kloor on palju aktiivsem kui broom, jood niiviisi ei reageerigi. Fluor on aga sedavõrd aktiivne, et protsess ei ole juhitav ning kulgeb plahvatusega.

ÜLESANDED

1. Arvuta süsiniku oksüdatsiooniastmed: $H_2C{=}CH_2$ (eteen), CH_3OH (metanool), $HC{\equiv}CH$ (etüün), $H_2C{=}O$ (metanaal), HCOOH (metaanhape).
2. Arvuta keskmised oksüdatsiooniastmed: C_4H_{10}, CH_3CH_2OH (etanool), $C_6H_{12}O_6$ (glükoos).
3. Kirjuta metaani ja oktaani põlemisvõrrandid! Kumma aine kütteväärtus peaks olema suurem? (Juhis: võrdle oksüdatsiooniastmeid!).
4. Kumb on plahvatusohtlikum, kas maagaas või vedelgaas?
5. Kui suur hulk gaasi (oletame, et metaani) peaks pihkama Sinu kodukööki, et ventilatsiooni puudumisel tekiks seal plahvatusohtlik segu? Kui Sul on elektripliit, langeb probleem ära, kuid arvutada võid sellegipoolest.
6. Mis on radikaal? Millised reaktsioonid võivad toimuda radikaalidega? Nimeta protsesse, mis kulgevad radikaalide tekkimise ja reageerimise teel.
7. Kumb reageerib broomiga kiiremini, kas butaan või isobutaan (2-metüülpropaan)?
8. Kirjuta 2-metüülbutaani kloorimise reaktsiooni võrrand!
9. Loetle tunnuseid, mille alusel võiks alkaani halogeenimise reaktsiooni paigutada erinevate reaktsioonitüüpide alla!

ÜLESANDED

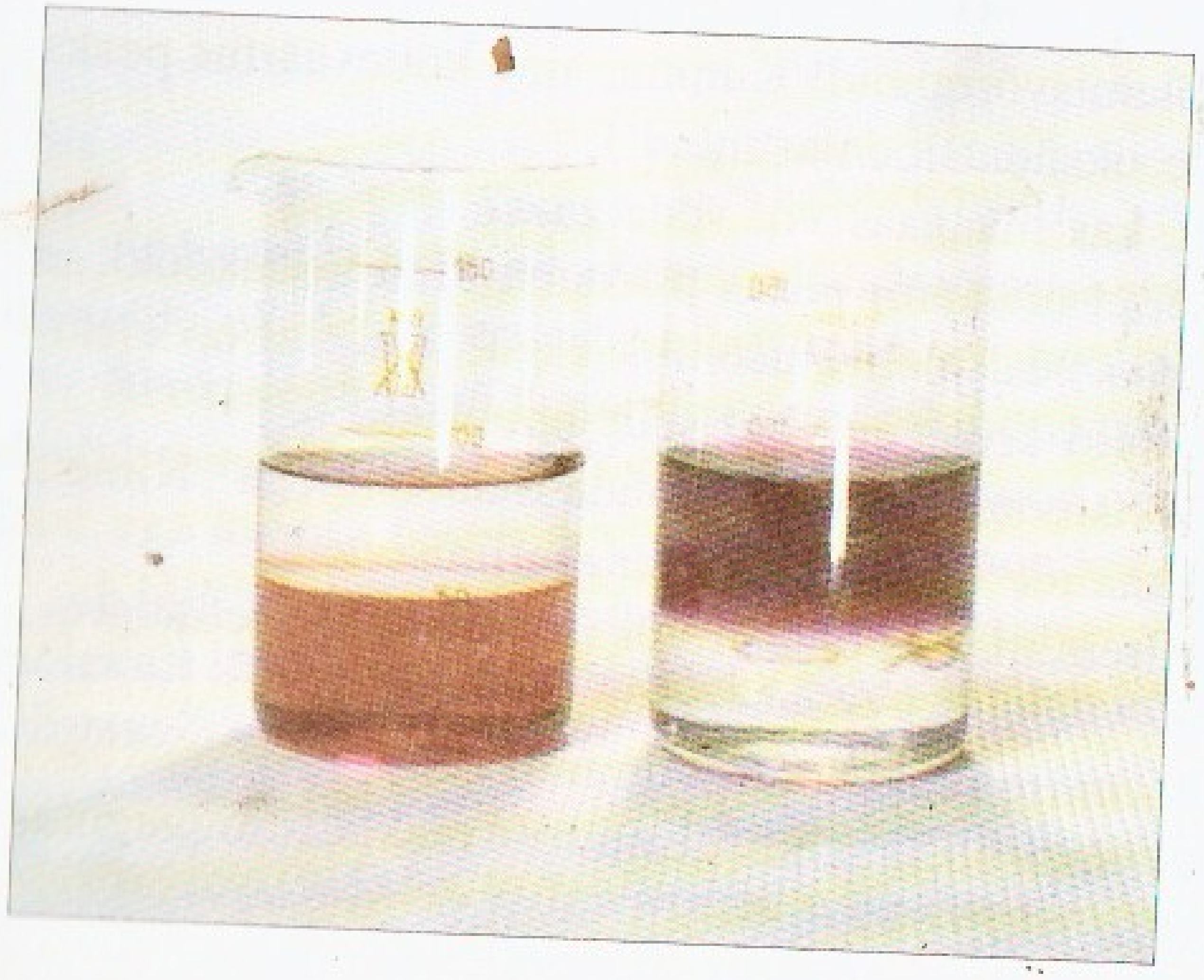
3 HALOGEENIÜHENDID

3.1. HALOGEENIÜHENDID JA NENDE NOMENKLATUUR

Orgaanilised ühendid, milles süsiniku aatom(id) on seotud halogeeni aatomi või aatomitega, on **halogeeniühendid**. Halogeeniühendeid võime käsitleda ka nii, nagu oleks süsiniku aatomi juures vesinik asendatud halogeeni aatomiga. Tõesti, eelmises peatükis nägime, et mõningaid halogeeniühendeid saab ka sel viisil valmistada.

Orgaanilisi halogeeniühendeid on väga palju. Halogeeniühendi molekul võib sisaldada mitu halogeeni aatomit. Need võivad olla ka erinevate halogeenide aatomid. Ka ühe süsiniku aatomi juures võib asuda mitmesuguseid halogeeni aatomeid.

Mõned vähesed halogeeniühendid on toatemperatuuril gaasilised. Enamik neist on aga vedelikud või tahked ained. Kuna halogeeniühenditel praktiliselt puudub vastastikmõju veega, sest nad ei saa moodustada vesiniksidemeid, on nad hüdrofoobsed ega lahustu vees. Halogeeniühendite tihedus on üpris suur: nad on veest „raskemad". Vedela halogeeniühendi ja vee segu kihistub kiiresti nii, et alumise kihi moodustab halogeeniühend. Enamik teisi vees mittelahustuvaid orgaanilisi aineid (süsivesinikud, eetrid jm.) koguneb ülemisse kihti, kuna nad on veest kergemad.

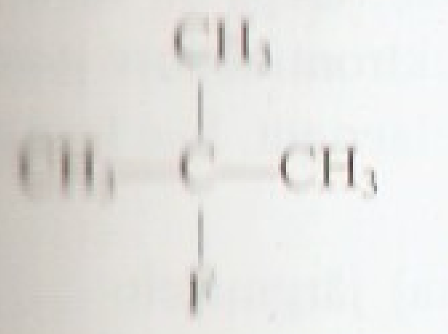


Vee ja orgaaniliste ainete kihistumine. Orgaanilise aine kiht on lisanditega värviliseks muudetud.

Alkaanide halogeenderivaatide nomenklatuur sarnaneb hargnenud ahelaga alkaanide nomenklatuuriga. Asendusrühmadeks on halogeeniaatomid. Nende nimetused on vastavalt *fluoro-*, *kloro-*, *bromo-* ja *jodo-*. Asendusrühmade arvu väljendatakse samuti eesliidetega *di-*, *tri-* jne. Asendusrühma tüviühendiga liitumise kohta tähistatakse kohanumbriga.

$CH_3—CHCl_2$

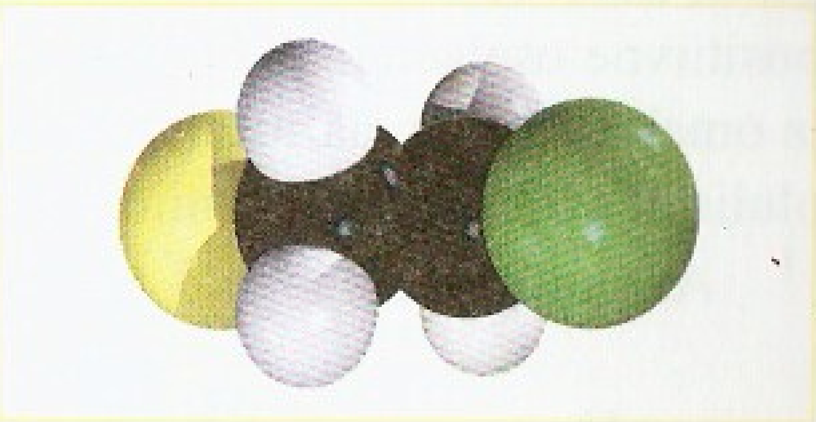
1,1-dikloroetaan



2-fluoro-2-metüülpropaan

$CH_2Cl—CH_2Br$

1-bromo-2-kloroetaan



Sellist nomenklatuuri nimetatakse **asendusnomenklatuuriks.** Lihtsamate halogeeniühendite puhul võib kasutada ka **funktsionaalnomenklatuuri** (ehk radikaalfunktsionaalnomenklatuuri). Selle järgi moodustatakse halogeeniühendi nimetus süsivesinikrühma nimetusest, millele lisatakse liide *-fluoriid, -kloriid, -bromiid* või *-jodiid.*

CH_3CH_2Br bromoetaan e. etüül*bromiid*
$CH_3CHClCH_3$ 2-kloropropaan e. isopropüül*kloriid*

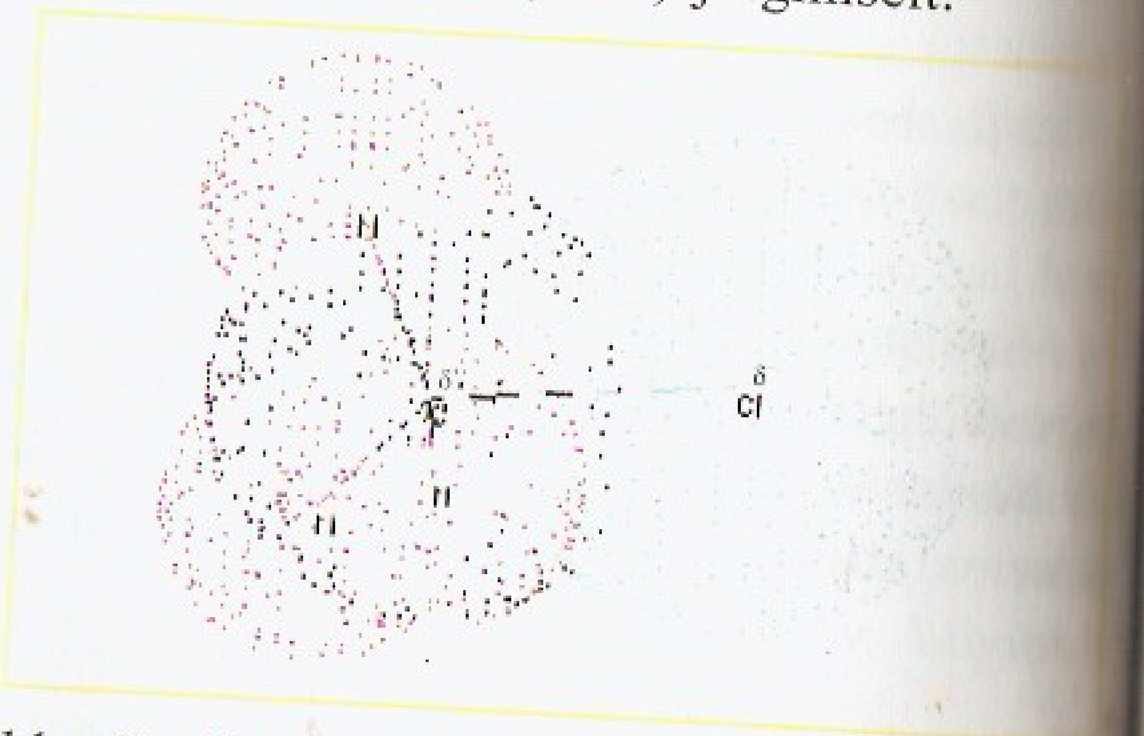
Funktsionaalnomenklatuuri järgi moodustatakse halogeeniühendi nimetus sel viisil, nagu oleks ühend halogeenvesinikhappe sool, kus katiooniks on süsivesinikrühm. Nii see muidugi ei ole, kuid hiljem näeme, et teatav iva sellises nimetuses siiski peitub.

3.2. POLAARSE SIDEME KATKEMINE

Süsiniku ja halogeenide elektronegatiivsused on erinevad. Kõik halogeenid on süsinikust elektronegatiivsemad. Sel põhjusel on halogeeni aatomit süsiniku aatomiga siduv elektronipaar tõmmatud enam halogeeni aatomi poole. Halogeeni aatomile kuulub suurem osa ühisest elektronpilvest (negatiivsest laengupilvest e. elektronitihedusest). See on **polaarne kovalentne side**. Süsiniku aatom on siin mõnevõrra vaesem elektrontiheduse poolest kui mittepolaarse kovalentse sideme korral ja tema laeng on nullist mõnevõrra positiivsem. Sellist laengut nimetatakse **osalaenguks**, kuna selle suurus on oluliselt väiksem elektroni laengust. Seega on süsinikul positiivne osalaeng. Halogeeni aatom on vastavalt rikkam elektrontiheduse poolest ja omab absoluutväärtuselt niisama suurt, kuid negatiivset osalaengut. See laeng on oluliselt väiksem halogeniidiooni laengust.

Aatomite osalaenguid tähistatakse kreeka tähega δ (delta) järgmiselt:

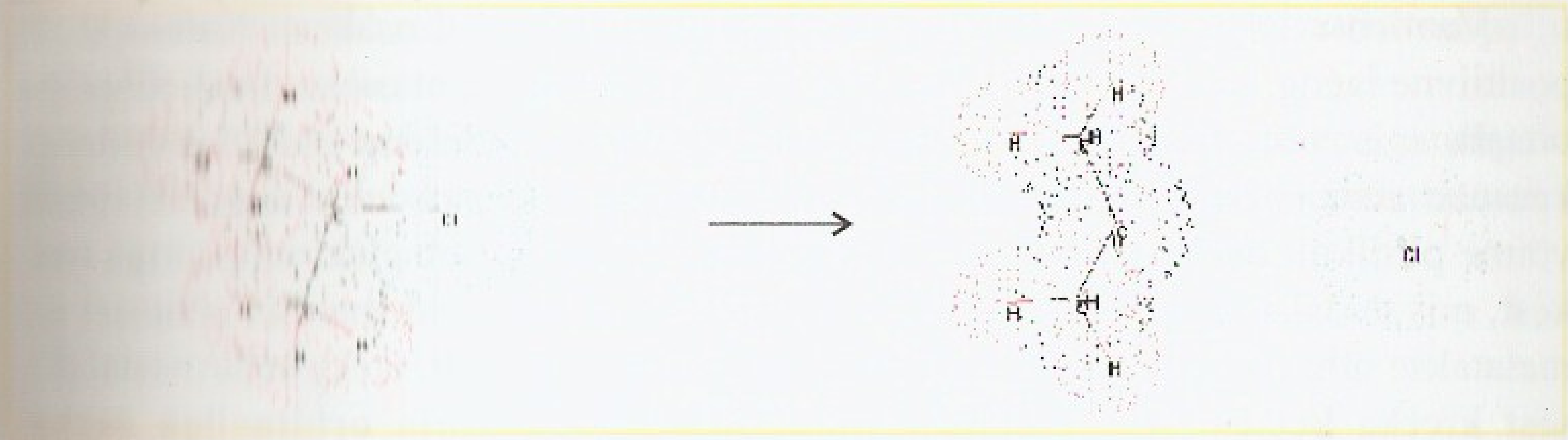
$$H-\overset{H}{\underset{H}{C}}{}^{\delta+}-Cl^{\delta-}$$

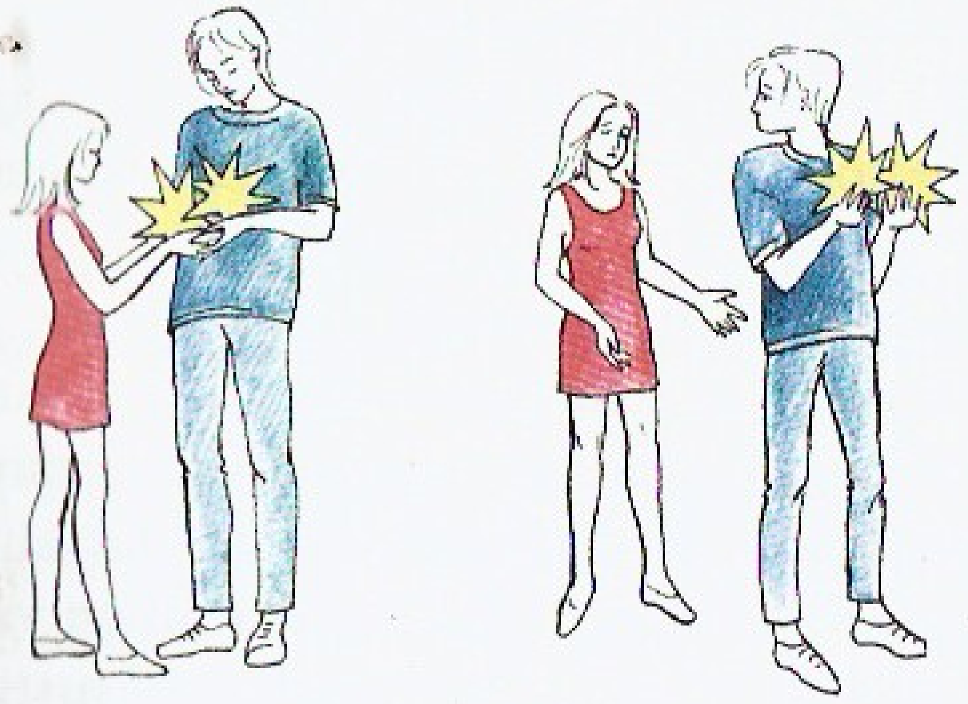


Osalaengute tähised on täiendus klassikalistele struktuurivalemitele, kuna viimased ei kajasta tegelikku elektronide jaotust molekulis. Tähis δ rõhutab osalaengu olemasolu, kuid ei näita selle suurust. Erinevate halogeenide puhul on tegemist küllaltki erinevate osalaengutega. Osalaenguid on võimalik arvutada, kuid enamasti piisab hinnangust „suurem-väiksem", mida võime anda, teades elektronegatiivsuste erinevust. Polaarse sideme piiriline juht on iooniline side.

Kui polaarne kovalentne side pole väga polaarne, s.t. on suhteliselt kaugel ioonilisest, nägu näiteks halogenoalkaanide korral, võib side teatud tingimustel katkeda radikaalide moodustumisega. See võib toimuda gaasiolekus energiarikka kiirguse mõjul. Veidi hiljem vaatlemegi, mis juhtub halogenoalkaanidega stratosfääris kosmilise kiirguse toimel. Radikaaliline dissotsiatsioon ei ole siiski halogeeniühendite tüüpiline reaktsioon.

Teine võimalus polaarse sideme katkemiseks on kooskõlas elektronide jaotumisega seotud aatomite vahel ja seda iseloomulikumalt, mida polaarsem on side. Elektronegatiivsem partner, mis juba ühise sideme ajal hoiab rohkem elektronpilve endale, haarab lahkudes kaasa kogu ühisvaranduse – elektronipaari. Teisele osakesele ei jää midagi, või teisiti öeldes, talle jääb tühi orbitaal.





$$CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{}^{\delta+}:Cl^{\delta-} \qquad CH_3-\overset{CH_3}{\underset{H}{C}}{}^{\oplus}+Cl^{\ominus}$$

Pööra tähelepanu laengutele võrrandi paremal poolel. Elektronegatiivne partner omandas elektronide jaotumise tulemusel negatiivse laengu ning muutus seega aniooniks. Elektropositiivsem osa sai positiivse laengu ning muutus katiooniks. Sellist protsessi nimetatakse **iooniliseks dissotsiatsiooniks**. Võrdle seda radikaalilise dissotsiatsiooniga! Need on kaks peamist võimalust kovalentse sideme katkemiseks.

Ioonilise dissotsiatsiooniga sarnaseid näiteid tunneme hulgaliselt anorgaaniliste ühendite juures. Ent see sarnasus on ainult väline. Anorgaanilised ühendid, mis dissotsieeruvad ioonideks, sageli juba koosnevadki ioonidest. Nende lahustumisel

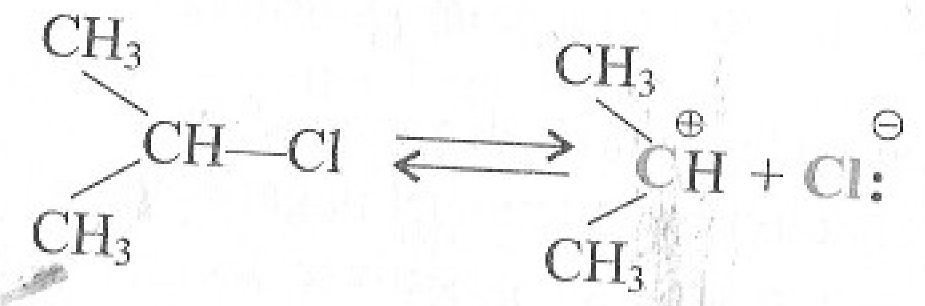
ei toimu ioonide moodustumist, vaid üksnes eraldumine (dissotsiatsioon). Nii dis-sotsieeruvad ka mõned orgaanilised ühendid.

Iooniline dissotsiatsioon toimub lahustites, mis moodustavad ioonidega vesiniksidemeid. Sellised lahustid on näiteks vesi ja alkoholid. Gaasiolekus on iseloomulikum radikaaliline dissotsiatsioon.

Vaatleme lähemalt ioonilisel dissotsiatsioonil tekkinud osakesi. Katioonil on positiivne laeng, kuid see pole kõige olulisem. Tähtsam on, et osake omab tühja orbitaali, mis võib osaleda uue sideme moodustamisel. Sideme moodustumisega kaasneb alati energia vähenemine, s.o. stabiilsema süsteemi tekkimine. Järelikult võime piltlikult öelda, et tühja orbitaaliga osake lausa igatseb elektronipaariga osakest, mis täidaks tema orbitaali ja niiviisi looks kovalentse sideme. Sel põhjusel nimetatakse tühja orbitaaliga osakest elektrofiiliks (sõna-sõnalt, elektroniarmastajaks, sest kreeka keeles *fileo* = armastan). **Elektrofiil on tühja orbitaaliga osake**. Elektrofiil võib olla katioon, kuid tema elektrofiilsustsentril võib olla ka vaid positiivne osalaeng. Pane tähele, et elektrofiili elektrofiilsust põhjustab **elektrofiilsustsenter**, s.o. aatom, millel on tühi või osaliselt täitmata orbitaal ja positiivne laeng või osalaeng.

Dissotsiatsioonil moodustunud katiooni vastandosake, anioon, omab negatiivset laengut, kuid jällegi pole laeng siin kõige tähtsam. Anioonil on vaba elektronipaar, mida saab kasutada kovalentse sideme moodustamiseks. Seda muidugi juhul, kui partneril on pakkuda tühja orbitaali. Tühja orbitaali „armastavat" osakest nimetatakse nukleofiiliks (*nukleon* = tuum). **Nukleofiil on vaba elektronipaariga osake**. Nukleofiil võib olla anioon, kuid tema **nukleofiilsustsenter** võib omada ka ainult osalaengut.

Elektrofiil ja nukleofiil on seega vastandlikud osakesed. Nende ühtsus seisneb selles, et nad võivad tekkida neutraalse molekuli dissotsieerumisel:



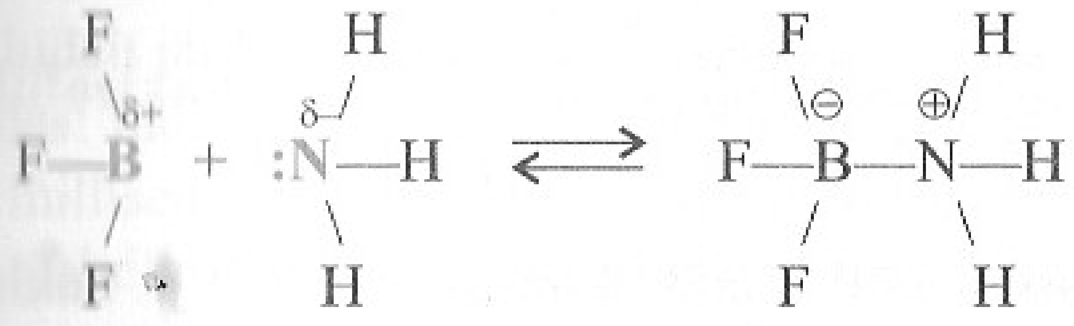
elektrofiil (karbokatioon) nukleofiil (kloriid-anioon)

Karbokatioon on selline ioon, mille positiivne laeng asub süsiniku aatomil. Iooniline dissotsiatsioon elektrofiilseks ja nukleofiilseks osakeseks on iseloomulik kaugeltki mitte ainult halogeeniühenditele, vaid paljudele erinevatele ühenditele.

Elektrofiilideks pole ainult karbokatioonid. Üks sagedamini ettetulevatest elektrofiilidest on prooton $H^{\oplus}$. Elektrofiilideks võivad olla ka metallide katioonid. Nukleofiilide hulka kuuluvad kindlasti anioonid, näiteks hüdroksiidioon $:OH^{\ominus}$, halogeniidioon $:Cl^{\ominus}$ jt. hapete anioonid, nt. $HSO_4^{\ominus}$, $CH_3COO^{\ominus}$ jne.

Kerkib küsimus, milleks üldse vajame elektrofiili ja nukleofiili mõistet. Kas ei piisaks nimetusest katioon ning anioon? Ei piisa. Elektrofiil ja nukleofiil on palju üldistatumad osakeste klassid.

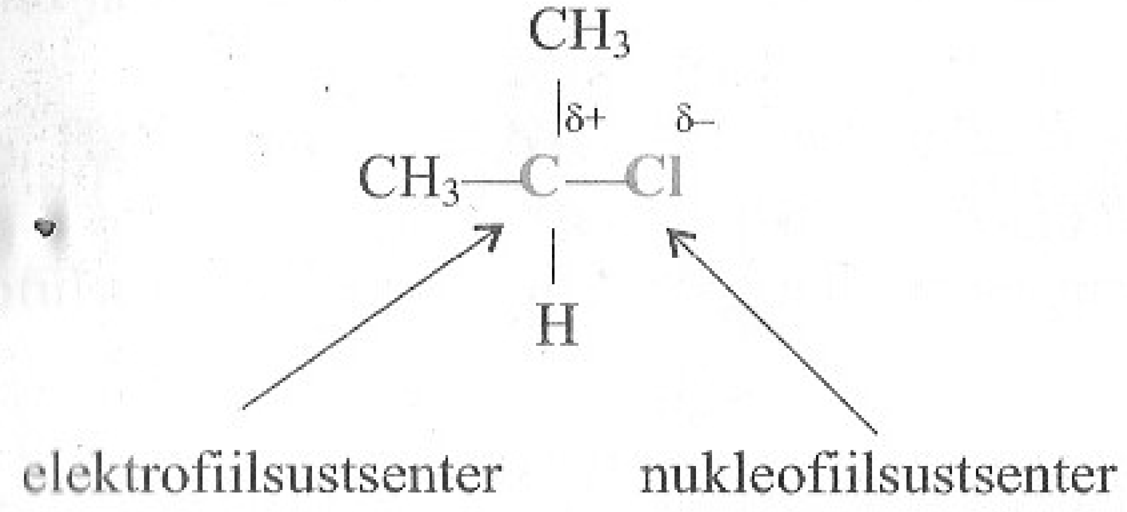
Elektrofiili ja nukleofiili ühinemisena võime käsitleda näiteks täiesti „anorgaanilist" reaktsiooni – boortrifluoriidi ja ammoniaagi vahelise ühendi moodustumist:



elektrofiil nukleofiil

Selles protsessis osalenud elektrofiilid ja nukleofiilid pole ioonid. Uus side moodustus ammoniaagi (nukleofiili) elektronipaari ja boortrifluoriidi (elektrofiili) tühja orbitaali arvel.*

Igas ühendis, mis sisaldab polaarset kovalentset sidet, võime eristada elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrit. Ka eespool vaadeldud isopropüülkloriidi molekulis on enne dissotsieerumist olemas nii elektrofiilsus- kui ka nukleofiilsustsenter.



Elektrofiilsustsentri tunneme ära positiivse laengu või osalaengu järgi. Nukleofiilsustsentri tunneme ära negatiivse laengu või osalaengu järgi.

---

* *Lämmastiku aatomile kirjutame pluss-laengu, kuna ta loovutas elektrone ning boori aatomile miinus-laengu, sest ta sai elektrone lisaks. Nii on valentsireeglite nõudmised rahuldatud ja ühendi summaarne laeng võrdub nulliga.*

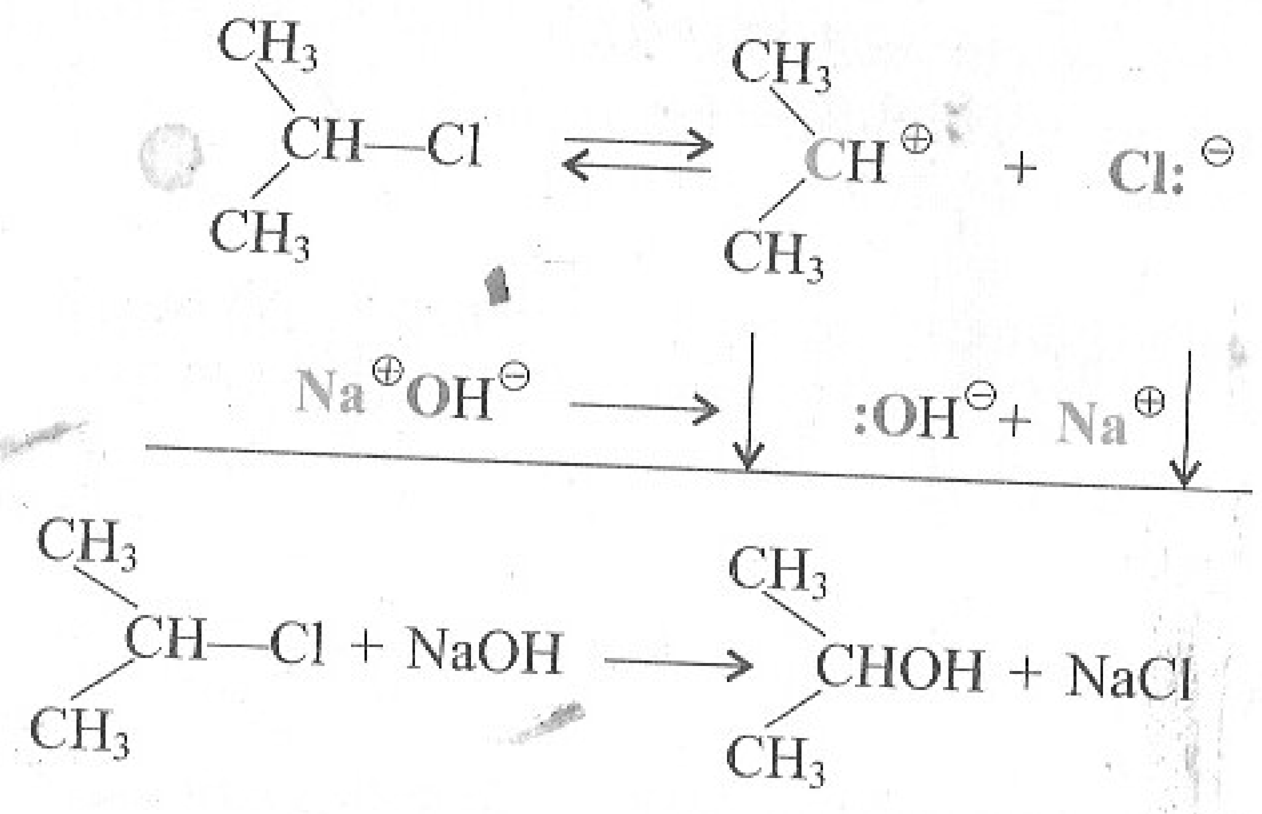
Niiviisi võime jaotada kõik reageerivad osakesed reaktsioonitsentrite järgi kolme suurde klassi: **radikaalid, elektrofiilid ja nukleofiilid**. Edaspidi näeme, et need mõisted moodustavad hästi toimiva süsteemi, mille abil võime korrastada pea kogu orgaanilise keemia sisu.

Esmalt jätame meelde mõned lihtsad, kuid olulised põhimõtted.

** Nukleofiil ühineb elektrofiiliga. Öeldakse ka, et nukleofiil ründab elektrofiili. Niisama hästi võime väljenduda vastupidiselt: elektrofiil ründab nukleofiili. See on täiesti suhteline.

** Elektrofiil ei ühine elektrofiiliga ega nukleofiil nukleofiiliga. Need osakesed (või tsentrid) tõukuvad.

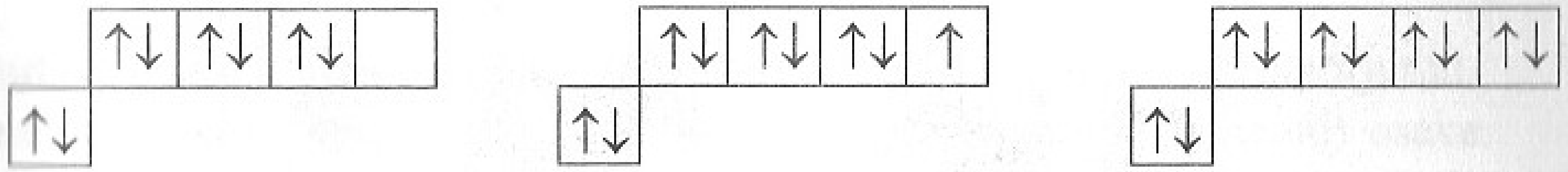
** Ioonilisel dissotsiatsioonil moodustunud elektrofiil ja nukleofiil rekombineeruvad suuremalt jaolt lähteühendiks tagasi (nagu radikaalidki). Kuid osakesed võivad ühineda ka teiste lahuses leiduvate elektrofiilide või nukleofiilidega. Kui dissotsiatsioonisaadused pidevalt seotakse reaktsioonisaadusteks, nihkub tasakaal paremale ning reaktsioon võib kulgeda kogu lähteaine ärakasutamiseni, ehkki aktiivsete osakeste hulk igal ajahetkel võib olla üliväike.



Nagu näeme, on summaarne reaktsioon asendusreaktsioon. Nukleofiil, hüdroksiidioon (:OH$^{\ominus}$) asendas orgaanilises ühendis kloori aatomi, millest omakorda tekkis nukleofiil – kloriidioon (:Cl$^{\ominus}$). Tulemusena moodustus halogeeniühendist alkohol. Sellist tüüpi reaktsiooni nimetatakse **nukleofiilseks asendusreaktsiooniks**.

ÜLESANDED

1. Tõlgi nimetused funktsionaalnomenklatuurist asendusnomenklatuuri: tsüklopropüüljodiid, tert-butüülkloriid, isobutüülbromiid, metüleenkloriid.
2. Järjesta etüülhalogeniidid osalaengute suuruse järgi (väiksemast suuremani; pea silmas halogeenide elektronegatiivsust!).
3. Leia ja nimeta kõik dibromobutaani isomeerid. Arvesta nii asendiisomeeria kui ka (süsinik)ahelaisomeeriaga.
4. Võrdle valentsorbitaale elektronidega täidetuse poolest osakestel: elektrofiil, radikaal, nukleofiil.
5. Sõnasta lühidalt järgmiste osakeste olemus ja omadused elektroonsest vaatekohast lähtudes: radikaal, elektrofiil, nukleofiil. Millised neist on elektronipaari doonorid, millised on elektronipaari aktseptorid?
6. Milliseid süsiniktsentreid kujutavad järgmised elektronskeemid:



Kirjuta juurde laengud ning ühenda nimetustega: karbokatioon, karbanioon (ioon negatiivse laenguga süsiniku aatomil), alküülradikaal.

7. Leia elektrofiilid ja nukleofiilid:

$H^{\oplus}$, $\ddot{N}H_3$, BCl_3, $Hg^{\oplus\oplus}$, $:OH^{\ominus}$, $CH_3\ddot{N}H_2$, $C_2H_5O:^{\ominus}$, $CH_3\ddot{O}CH_3$.

8. Tähista elektrofiilsus- ning nukleofiilsustsentrid osalaengu märkidega:

$CH_3CH_2CH_2Br$, CH_3CH_2OH, RF, $ClCH_2CH_2CH_2Cl$, $CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$

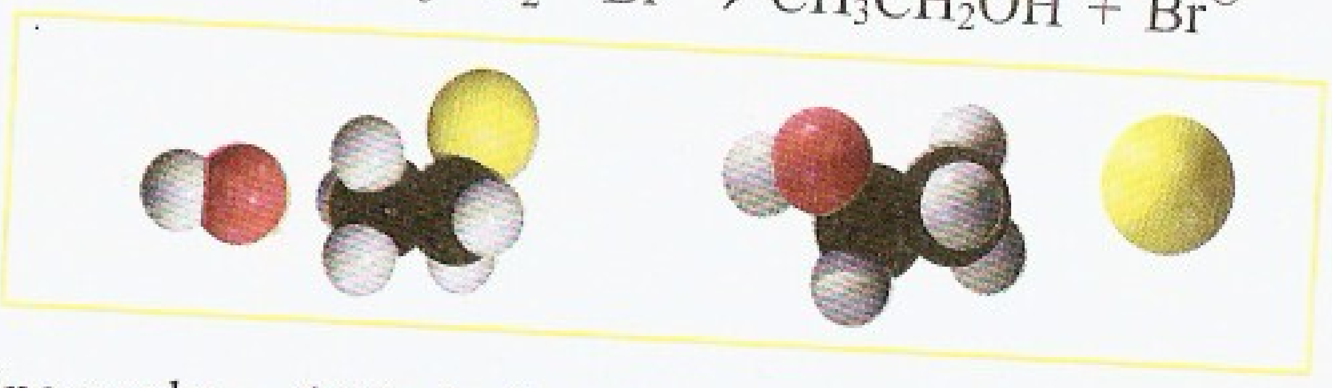
3.3. NUKLEOFIILNE ASENDUSREAKTSIOON

Eelmises õppetükis vaatlesime nukleofiilset asendusreaktsiooni, mis kulges järgmiselt: polaarne halogeeniühend dissotsieerus karbokatiooniks (elektrofiil) ning halogeniidiooniks (nukleofiil). Lahuses olnud hüdroksiidioon (nukleofiil) ühines karbokatiooniga, moodustades uue ühendi – alkoholi. Summaarse reaktsioonivõrrandi kohaselt üks nukleofiilne osake asendas elektrofiilsustsentri juures teise nukleofiilse osakese.

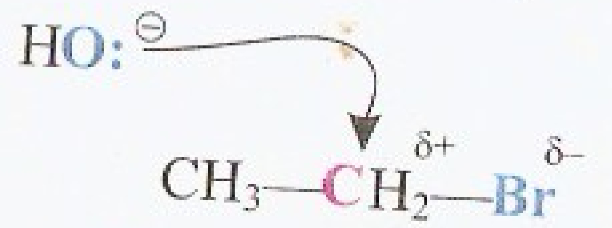
Mitte alati ei kulge reaktsioonid nii, et algul katkeb keemiline side (või sidemed) täielikult ning seejärel moodustuvad uued sidemed. Väga sageli algab uue sideme moodustumine enne teise sideme katkemist, s.t. ühe sideme moodustumine kulgeb samaaegselt teise sideme järkjärgulise lõdvenemisega.

Vaatleme järgmist nukleofiilse asendusreaktsiooni juhtumit:

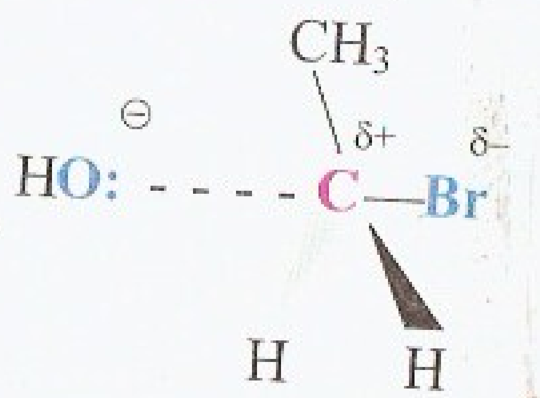
$$OH^{\ominus} + CH_3CH_2\text{—}Br \rightarrow CH_3CH_2OH + Br^{\ominus}$$



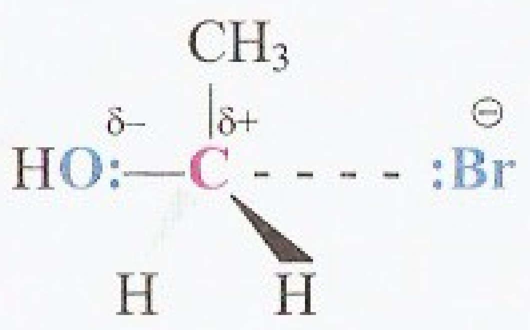
Nukleofiilne osake – hüdroksiidioon (reagent) – ründab elektrofiilsustsentrit etüülbromiidi molekulis:



Hüdroksiidiooni (nukleofiili) vaba elektronipaari ja süsiniku aatomi osaliselt täitmata orbitaali (elektrofiilsustsentri) osavõtul hakkab moodustuma keemiline side:



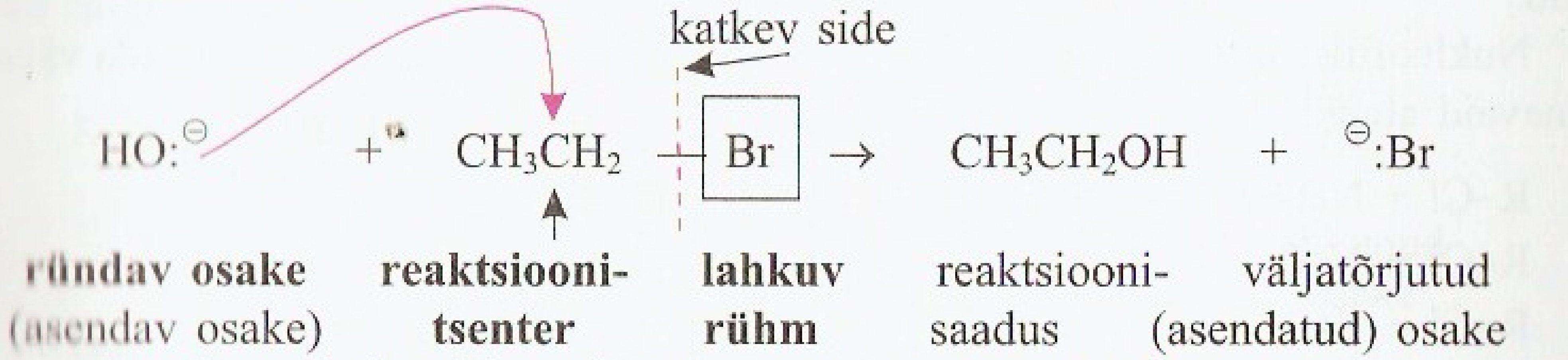
Seetõttu side süsiniku ja broomiaatomi vahel nõrgeneb, broomi aatom kaugeneb süsinikust, tõmmates enda poole elektronipaari, ning omandab lõpuks täislaengu.



Seejärel dissotsieerub broomi aatom bromiidaniooni kujul (nukleofiilne osake) ja moodustub etanooli molekul oma elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentritega.

$$\overset{\delta-}{HO}\text{—}\overset{\delta+}{CH_2}\text{—}CH_3 + :Br^{\ominus}$$

Praegu pole eriti oluline, millises järjekorras sidemed katkevad ja tekivad. Määratleme mõned olulised mõisted, mille abil võime edaspidi analüüsida erinevaid asendusreaktsioone:



Asendusreaktsiooni korral ründav osake asendab reaktsioonitsentri juures lahkuva rühma (tõrjub selle välja).

Nukleofiilse asendusreaktsiooni korral on ründav osake nukleofiil, reaktsioonitsentriks on elektrofiilsustsenter ning lahkuv rühm eraldub nukleofiilina. Seega võime nukleofiilset asendusreaktsiooni vaadelda justnagu kahe nukleofiilse osakese vahelist võitlust elektrofiilse reaktsioonitsentri pärast. Tugevam võidab, nõrgem peab lahkuma.

Kunstniku silmade läbi nähtuna võib seda protsessi ette kujutada ka järgmisel viisil:

Täiesti analoogiliselt, kuid sümmeetriliselt äsja vaadelduga kulgeb **elektrofiilne asendusreaktsioon**: elektrofiil ründab nukleofiilset reaktsioonitsentrit ning lahkuv rühm eraldub elektrofiilina. Elektrofiilseid asendusreaktsioone käsitleme hiljem.

Asendusreaktsiooni kavandamiseks on tarvis teada, millised nukleofiilid (või vastavalt elektrofiilid) on tugevamad, millised nõrgemad. Sellega tegeleme hiljem (p. 11.7.). Esialgu võtame teadmiseks, et hüdroksiidioon $HO:^{\ominus}$, samuti ka alkoksiidioon $RO:^{\ominus}$ ja tsüaniidioon $:CN^{\ominus}$ on oluliselt tugevamad nukleofiilid kui mistahes halogeniidioon. Sel põhjusel ei ole eespool toodud asendusreaktsioon tasakaalureaktsioon, vaid kulgeb lõpuni. Bromiidioon nukleofiilina ei suuda asendada (välja tõrjuda) hüdroksiidiooni. Enamik tugevate hapete anioone on nõrgad nukleofiilid.

Nukleofiilse asendusreaktsiooni abil võib halogeeniühenditest valmistada väga erinevaid aineid:

$R\text{–}Cl + NaOH \rightarrow ROH + NaCl$ (alkohol)

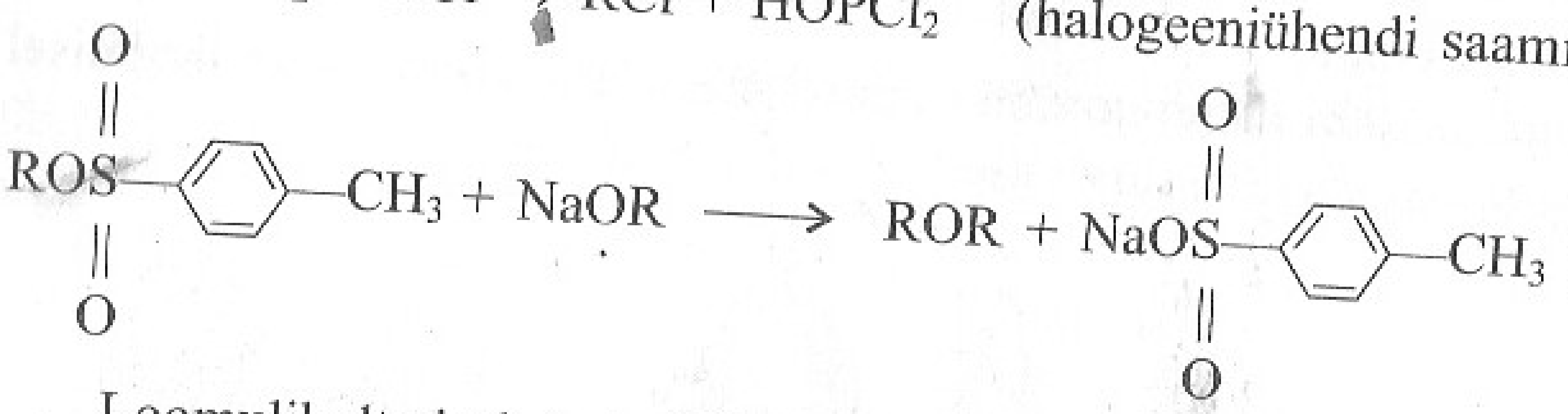
$R\text{–}Cl + NaOR \rightarrow ROR + NaCl$ (eeter)

$R\text{–}Cl + KCN \rightarrow RCN + KCl$ (nitriil)

$R\text{–}Cl + RNH_2 \rightarrow R_2NH_2^{\oplus}Cl^{\ominus}$ (amiini sool)

Mõningatega neist reaktsioonidest tegeleme veidi hiljem. Nukleofiilne asendusreaktsioon võib toimuda mitte üksnes halogeeniühenditega. On vaid tarvis, et lahkuv rühm osutuks pärast eraldumist piisavalt nõrgaks nukleofiiliks:

$ROPCl_2 + HCl \rightarrow RCl + HOPCl_2$ (halogeeniühendi saamine)


(eetri saamine)

Loomulikult ei ole kuus viimast reaktsioonivõrrandit esitatud päheõppimiseks. Küll aga tuleb neid analüüsida. Kui soovid, asenda võrrandites sümbol R mingi alküülrühmaga. Edasi selgita välja elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrid, tee kindlaks, milline oli ründav nukleofiil ja milline lahkuv rühm. Siin aitab kindlasti reaktsioonisaaduste tähelepanelik vaatlemine. Pole tarvis karta ei võõraid reaktsioone ega keerulisi struktuure, juhindu vaid neist üldistest põhimõtetest, mida eespool käsitlesime.

NÄIDE.

$$KOH + CH_3CH_2CH_2\text{—}Br \rightarrow CH_3CH_2CH_2\text{—}OH + KBr$$

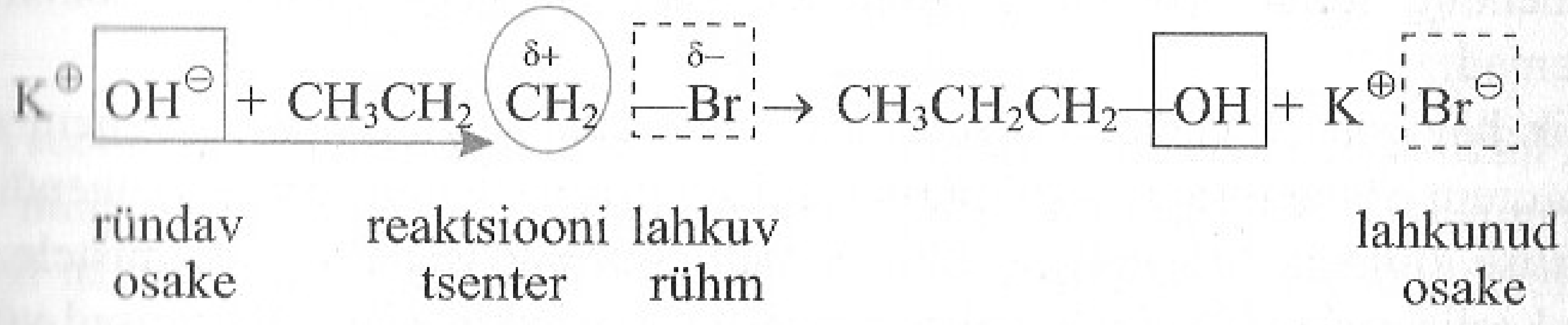
Täiendame võrrandit laengute ja osalaengute märkidega:

$$K^{\oplus}OH^{\ominus} + CH_3CH_2\overset{\delta+}{CH_2}\text{—}\overset{\delta-}{Br} \rightarrow CH_3CH_2\overset{\delta+}{CH_2}\text{—}\overset{\delta-}{OH} + K^{\oplus}Br^{\ominus}$$

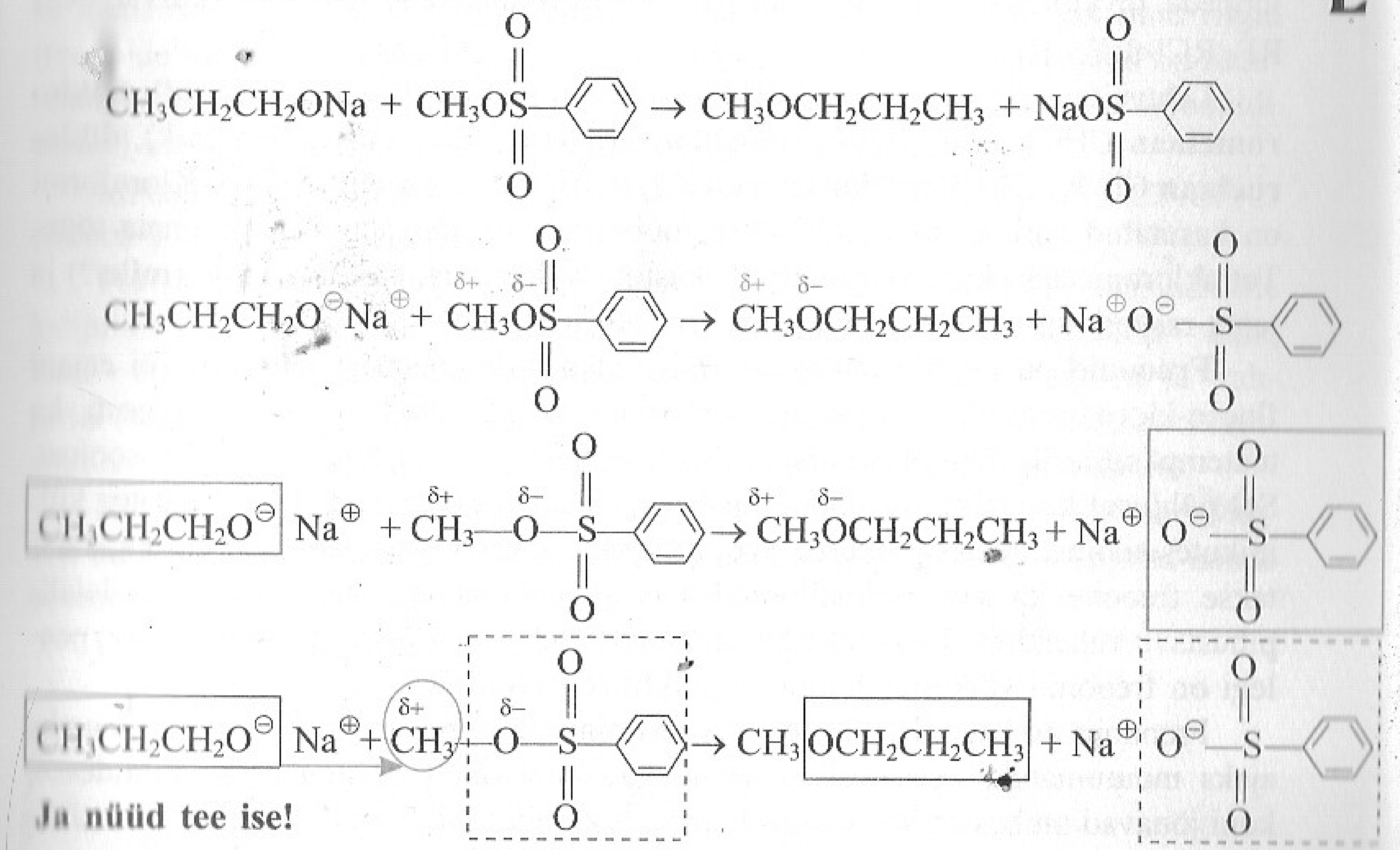
Lähteainetes näeme tuttavat nukleofiilset osakest, hüdroksiidiooni $OH^{\ominus}$. Teeme talle kasti ümber. Reaktsioonisaadustes näeme samuti nukleofiilset osakest, mis järelikult pidi tekkima lahkuvast rühmast. Joonistame talle punktiirjoonega kasti.

$$K^{\oplus}\boxed{OH^{\ominus}} + CH_3CH_2\overset{\delta+}{CH_2}\text{—}\overset{\delta-}{Br} \rightarrow CH_3CH_2\overset{\delta+}{CH_2}\text{—}\overset{\delta-}{OH} + K^{\oplus}\boxed{Br^{\ominus}}$$

Nüüd suudame reaktsiooni lõpuni lahti mõtestada. Tõmbame reaktsioonitsentrile ringi ümber ja näitame noolega ründe suuna.



Võtame veel ühe keerulisema näite.



Ja nüüd tee ise!

3

3.4. HALOGEENIÜHENDID TEHNIKAS JA KESKKONNAS

Looduslikke halogeeniühendeid tuntakse äärmiselt vähe. Seevastu on inimene loonud ning kasutab laialdaselt väga suurt hulka mitmesuguseid halogeeniühendeid. Järgnevalt vaatleme peamiselt halogenoalkaane. Halogeene sisaldavaid polümeere käsitleme 6. peatükis.

Reaktsioonivõime teeb halogeeniühendid kasutatavaks või isegi asendamatuks paljude ainete valmistamisel. Hüdrofoobsuse tõttu lahustuvad halogeeniühendid vees äärmiselt vähe, kuid see-eest lahustavad nad hästi teisi hüdrofoobseid aineid. Nii kasutatakse halogeeniühendeid rasvade, õlide, vaikude, polümeeride jt. materjalide lahustamiseks. Tehnikas leiavad kasutamist peamiselt fluor- ja kloororgaanilised ühendid, kuna broomi ja joodi ühendid on väga kallid ja samuti ka toksilisemad.

Kõik halogeeniühendid, v.a. nende polümeerid, on rohkem või vähem mürgised, suurem osa neist aga väga mürgised. Kergesti lenduvad halogeeniühendid on narkootilise toimega. Organismis alluvad nad mitmesugustele muundumistele ning kutsuvad esile raskeid kesknärvisüsteemi ja maksa kahjustusi. Mürgitused võivad lõppeda invaliidistumise või surmaga. Halogenoalkaanide toksilisus kasvab reas RF<RCl<RBr<RI.

Lahustitena on hästi tuntud **diklorometaan** CH_2Cl_2 (metüleenkloriid), **triklorometaan** $CHCl_3$ (kloroform), **tetraklorometaan** CCl_4 (tetrakloorsüsinik), **dikloroetaan** $ClCH_2CH_2Cl$, **trikloroeteen** $CCl_2{=}CHCl$ (trikloroetüleen) jpt. Kloroformi on kasutatud narkoosiks, kuid sellest loobuti ammu ränkade kõrvaltoimete tõttu. Tetraklorometaani kasutatakse ka tulekustutusvahendina, sest ta ei põle (**miks?**) ja tema rasked aurud katavad ning isoleerivad tulekolde.

Freoonid on madala molekulmassiga alkaanide, enamasti metaani või etaani fluoro-kloroderivaadid. Freoonid veelduvad kõrgendatud rõhu all kergesti ka toatemperatuuril, rõhu alanemisel algav keemisprotsess neelab aga palju soojust. Sel põhjusel kasutatakse freoone külmutusmasinates, sealhulgas ka kodustes külmikutes soojust neelava ainena. Sobivalt madala keemistemperatuuri tõttu kasutatakse freoone ka aerosooliballoonides propellandina, s.o. tarbekemikaali laialipihustava vahendina. Freoonide kasutamine selleks otstarbeks on väga mugav, pealegi on freoonid väikestes kogustes praktiliselt ohutud.

Freoonid on keemiliselt väga püsivad ning õhku paisatuna jäävad nad kauaks ajaks muutumatuks. Tasapisi tõusevad nad atmosfääri kõrgematesse kihtidesse, kuni jõuavad umbes 25 km kõrgusel asuva osoonikihini. See osoonirikas atmosfää-

rikiht kaitseb loodust kalkide ultraviolettkiirte eest. Seesama kalk UV-kiirgus lõhub freooni molekuli radikaalideks, näiteks

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow {}^{\bullet}CF_2Cl + Cl^{\bullet}$$

Moodustunud radikaalid, iseäranis kloorradikaal (atomaarne kloor), osutuvad osooni lagunemise katalüsaatoriks, kutsudes esile järgneva ahelreaktsiooni:

$$Cl^{\bullet} + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$
$$ClO + O \rightarrow O_2 + Cl^{\bullet} \text{ (ahela jätkaja)}$$

See protsess lõhub osooni ja sidudes atomaarset hapnikku pidurdab ka osooni tekkeprotsessi:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$
$$O_2 + O \rightarrow O_3$$

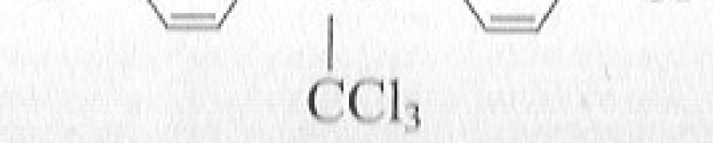
Freoonide tootmine kasvas pidevalt, kuni hakati täheldama osoonikihi hõrenemist ning polaaralade kohal levivate looduslike osooniaukude laienemist. Uurimused näitavad ka seda, et osoonikihi 1% nõrgenemine tingib ultraviolettkiirguse intensiivistumise maapinnal 2% võrra, see omakorda tõstab nahavähki haigestumise tõenäosust 4% võrra. 1987.a. Montreali kokkuleppega asusid arenenud riigid freoonide tootmist ja kasutamist piirama. Näemegi, et kuul-desodorandid on muutunud üldtuntud kosmeetikavahendiks ja aerosoolpakendites kasutatakse freoonide asemel kergesti lenduvaid süsivesinikke (ettevaatust: tuleoht!).

Mõned näited freoonidest: CF_2Cl_2 (freoon-12), $CHFCl_2$ (freoon-21), CF_3CF_2Cl (freoon-115), CF_2ClCH_3 (freoon-142).

Pestitsiidid on bioloogiliselt aktiivsed ained, mida kasutatakse majandusele kahjulike elusorganismide, ka haigusetekitajate hävitamiseks (lad. k. *pestis* – katk, taud + *caedere* – tapma). Kitsamas tähenduses on pestitsiid taimehaiguste ja -kahjurite (seened, putukad jms.) ning umbrohutõrjeks tarvitatav mürkkemikaal. Pestitsiidide hulka kuuluvad ka paljud halogeeniühendid. Nimetame neist kahte.

Heksaklorotsükloheksaan e. heksakloraan e. lindaan. Pestitsiididel on tavaliselt hulk erinevaid tehnilisi ja kaubanduslikke nimetusi, mis tihti ei kajasta nende keemilist loomust.

DDT (diklorodifenüültrikloroetaan).



3

Mõlemad on valged kristalsed ained, mis vees praktiliselt ei lahustu, kuid lahustuvad hästi orgaanilistes lahustites. Nad on väga mürgised putukatele, kuid õnnetuseks ka selgroogsetele, kellel kahjustavad kesknärvisüsteemi ja eriti maksa. Nende mürkide toimemehhanismist saame rääkida orgaanilise keemia kursuse lõpul. On ilmnenud ka DDT mutageenne (päriliku struktuuri muutusi esilekutsuv) ja kantserogeenne (vähkitekitav) toime.

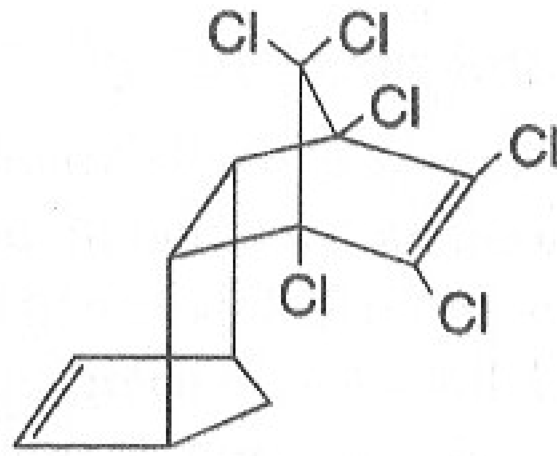
Klоororgaanilised pestitsiidid tulid kasutusele Teise maailmasõja päevil. Neid tarvitati algul sõjaväes parasiitide tõrjeks, kuid varsti leidsid nad üha laiemat kasutamist põllumajanduses. DDT insektitsiidse (putukatõrje) toime avastamise eest anti Paul H.Müllerile Nobeli preemia meditsiini alal. DDT tootmise käivitas 1944.a USA-s Frank Mayo. Põllumajanduses tõrjus DDT välja väga mürgised ja kallid arseenipreparaadid, tervishoius võimaldas ta päästa arvatavasti 15 miljonit inimest malaariast ning ära hoida hulga tähnilise soetõve, entsefaliidi, unitõve, katku jt. epideemiaid. Umbes 50 kasutamisaasta vältel paisati looduskeskkonda üle 5 miljoni tonni puhast DDT-d mitmesuguste preparaatide koostises.

Alguses näis DDT olevat inimkonna tõeline õnnistus, kuna teda peeti loomadele ja inimesele kahjutuks aineks. Hiljem selgus, et DDT, nagu teisedki kloororgaanilised tõrjeained, ei vasta pestitsiididele esitatavatele põhinõuetele. Nimelt peaks pestitsiid olema valikuliselt hävitav teatud liikidele ning kahjutu kasuliku elustiku suhtes, sealhulgas ka inimesele. Kuna seda on peaaegu võimatu tagada, peab pestitsiid looduskeskkonnas pärast kasutamist kiiresti lagunema, ei tohi edasi kanduda toiteahelates ega kuhjuda organismis. Paraku DDT nendele nõuetele ei vasta. Lahustudes hästi rasvades, kandub ta edasi piimaga, kuhjub inimese ja loomade rasvkoes, kutsub esile nii ägedaid kui kroonilisi mürgistusi. Eriti tundlikuks osutus inimene. Mürgistuse võib esile kutsuda juba 6 mg/kg, surmav on 70–85 mg/kg ning organismis pikkamisi lahustudes võib olla surmav doos vaid ¾ eelmisest. Lisaks kõigele on DDT mullas ja vees väga püsiv, mistõttu tema kahjulik toime võib ilmneda alles aastaid pärast kasutamist. Samal põhjusel võib ta kanduda kaugele oma tarvitamiskohast. Nii näiteks on DDT-d leitud pingviinide rasvkoes Antarktikas, kus teda pole iial kasutatud.

Kõne all olnud põhjustel on DDT ja teiste kloororgaaniliste pestitsiidide kasutamine kõigis arenenud maades keelatud (kasutatakse siiski veel Hiinas, Indias ja mõnedes teistes Aasia ja Aafrika riikides). Nende asemele on tulnud kiiresti lagunevad vähemohtlikud pestitsiidid. Mõningaid neist vaatleme hiljem.

ÜLESANDED

1. Punktis 3.3. pakuti analüüsimiseks kuut reaktsioonivõrrandit. Kui Sa pole neid veel uurinud, siis tee seda nüüd.
2. On leitud, et metüülhalogeniidist tekib organismis esmalt metanool (CH_3OH), mis on teatavasti väga ohtlik mürk. Millisele reaktsioonile viitab see fakt? (Ka vesi on nukleofiil ning ensüümkatalüüsi toimimisel võib ta olla piisavalt efektiivne.)
3. Leia füüsikaliste konstantide tabelist mõningate freoonide keemistemperatuurid ning hinda neid seoses freoonide kasutamisviisidega.
4. Arvuta, milline on kloori protsentuaalne sisaldus aldriini molekulis!



Aldriin on samuti üks kasutusel olnud kloororgaanilistest pestitsiididest. Ta on polütsükliline ühend (tüviühend e. süsivesinikskelett koosneb mitmest tsüklist), seepärast võiks arvata, et niisuguse aine sünteesimine on äärmiselt raske. Siiski struktuuri keerukus ei põhjusta kõigil juhtudel valmistamise keerukust. Samuti võib ka mõni lihtsa struktuuriga aine olla raskesti valmistatav. Aldriin tuli kasutusele laiatarbekemikaalina just seetõttu, et tema tööstuslik tootmine osutus piisavalt lihtsaks ja odavaks.

4 ALKOHOLID

4.1. ALKOHOLID JA NENDE STRUKTUUR

Aineid, mille molekulis tetraeedrilise süsiniku (sp^3-süsiniku) aatomi juures asu- vesinik on asendatud hüdroksüülrühmaga –OH, nimetatakse **alkoholideks**. Alko- holid on hüdroksüühendid.

Alkohol: hüdroksüülrühm sp^3-süsiniku küljes

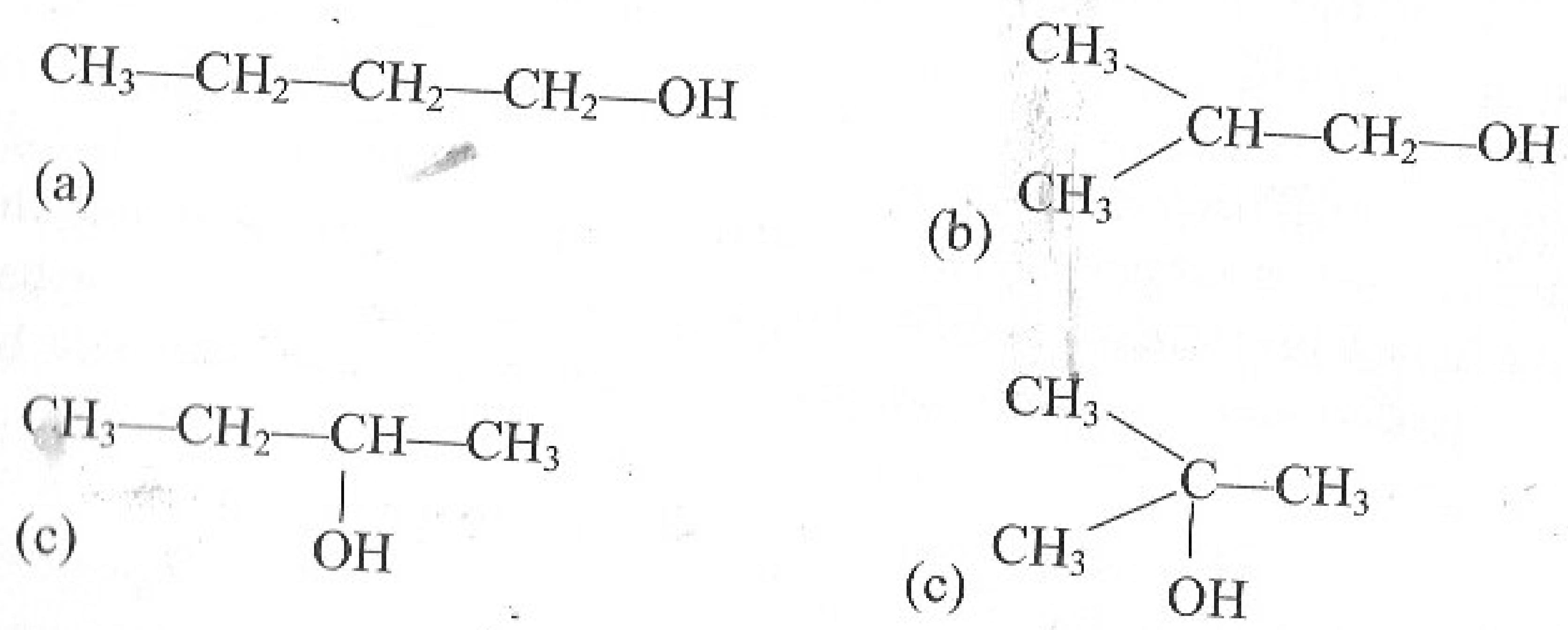
Kõige tuntum alkohol on kindlasti etüülalkohol ehk etanool, CH_3CH_2OH.

Hüdroksüülrühm võib olla seotud ka muud tüüpi süsiniku aatomiga. Siis on te- gemist enoolide, fenoolide vm. hüdroksüühenditega. Fenoole käsitleme edaspidi.

Eespool nägime, et alkoholid tekivad halogeeniühenditest nukleofiilse asen- dusreaktsiooni tulemusena. Niiviisi on võimalik mitmesuguseid alkohole valmista- da. Alkoholide saamiseks on veel teisigi võimalusi. Mõningaid neist vaatleme hiljem.

Hüdroksüülrühm on seotud tetraeedrilise süsinikuga kovalentselt. See side on väga tugev. Seepärast pole alkoholidel vähematki keemilist sarnasust hüdroksiid- ioone andvate alustega.

Hüdroksüülrühma olemasolust alkoholi molekulis tuleneb **asendiisomeeria**, mis on seotud hüdroksüülrühma erineva paigutusega süsivesinikahelas. Kombinee- rides seda ahelaisomeeriaga saame näiteks butanooli (C_4H_9OH) jaoks järgmised isomeerid:

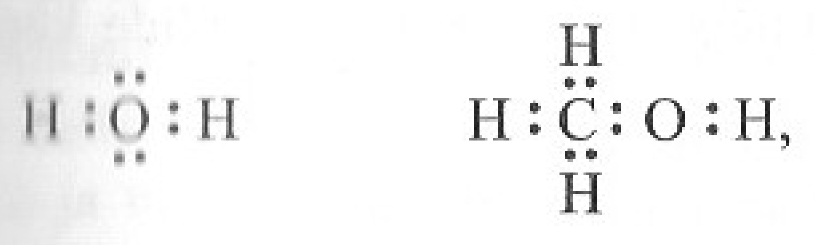


Siin on ained a ja b ning c ja d paariti teineteise suhtes *ahelaisomeerid*, a ja c ning b ja d omakorda erinevad teineteisest kui *asendiisomeerid* hüdroksüülrühma paigutuse poolest.

Alkoholi molekulis võib olla ka mitu hüdroksüülrühma. Selliseid alkohole ni- metatakse *mitmehüdroksüülseteks*. (Vanemas kirjanduses võime kohata nimetust mitmealuselised alkoholid.) Peaaegu mitte kunagi ei ole aga ühe sp^3-süsiniku juu- res mitut hüdroksüülrühma, kuna sellised ühendid ei ole püsivad.

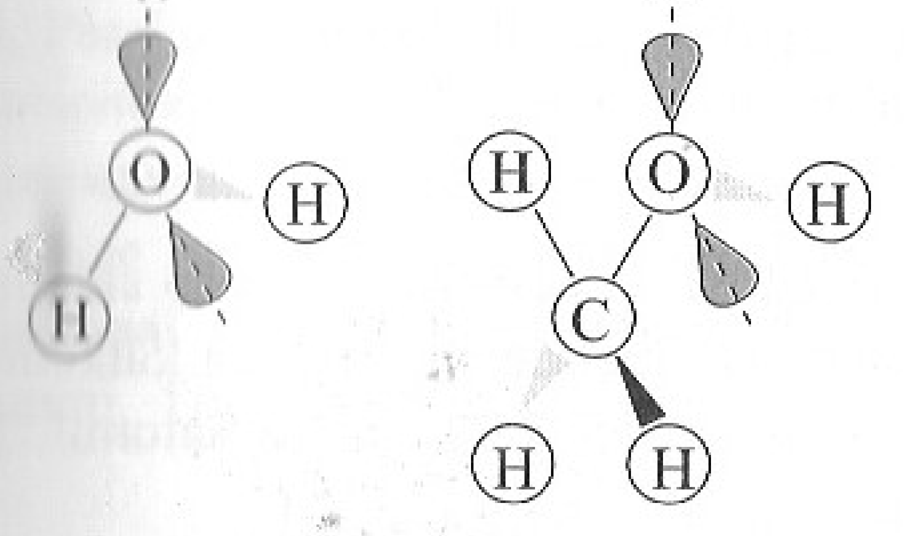
Hüdroksüülrühma hapnik alkoholi molekulis on samuti tetraeedriline, nagu hapniku aatom vee molekulis.

Kuigi on tavaks nende ainete elektronstruktuuri kujutada näiteks niimoodi –



või lihtsamalt nii

on tegelik pilt pigem selline



Võrreldes süsiniku aatomiga on hapnikul justnagu kaks valentsi kasutamata. Täpsemalt väljendudes, hapniku aatomil on kaks vaba elektronipaari, mida saab ka- sutada täiendavate sidemete moodustamiseks. Need elektronipaarid asuvad orbitaa- lidel, mille suunad sihivad mõttelise tetraeedri vabadesse tippudesse. Tetraeedri kaks ülejäänud tippu on hõivatud vastavalt süsiniku ja vesiniku aatomi poolt.

Vesinikside teise alkoholi molekuli või vee molekuliga moodustub ühe sellise vaba elektronipaari arvel. Seesama toimub järgmise partneriga hapniku aatomi tei- se vaba elektronipaari abil. Nõnda moodustub vedelikus ja loomulikult ka tahkes olekus ruumiline struktuur suurest hulgast molekulidest.

Vaatleme veel alkoholide elektronstruktuuri. Hapnik on teatavasti tublisti elektronegatiivsem kui süsinik või vesinik. Seepärast on sidemed süsinik-hapnik ning vesinik-hapnik polariseeritud niimoodi, et elektronpilv on nihutatud hapniku aatomi suunas. Süsiniku aatomil ja vesiniku aatomil jääb valentsorbitaal seetõttu

mõnevõrra vähem täidetuks kui mittepolaarse (ühtlase elektronijaotusega) sidem korral. Süsiniku ja vesiniku aatomil on niisiis positiivne osalaeng:

$$\diagdown\!\!\!\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{\ddot{O}}-\overset{\delta+}{H}$$

Siit teeme väga olulise järelduse: **alkoholi molekulis on hapniku aatomi nukleofiilsustsenter, hapnikuga seotud süsiniku ja vesiniku aatomitel ag elektrofiilsustsentrid.**

Lisaks võtame arvesse teadaoleva fakti, et **side süsinik-hapnik on palju püsivam kui side vesinik-hapnik**. Nüüd võime tuletada pea kõik alkoholide keemilised omadused.

4.2. ALKOHOL KUI HAPE

Eespool järeldasime alkoholide elektronstruktuurist, et eelistatult katkeb side hapniku ja vesiniku vahel. Kuna see side on polaarne, moodustuvad tema katkemisel ioonid: positiivne prooton ja negatiivne anioon laenguga hapniku aatomil. See tähendab, et alkohol võib käituda kui hape.

Happe dissotsieerumiseks tuleb prooton üle anda mingile alusele, näiteks veele:

$$HCl + H_2O \longrightarrow \left(Cl{-}H\cdots O\!\!\begin{array}{l}\diagup H\\ \diagdown H\end{array}\right) \longrightarrow Cl^{\ominus} + H_3O^{\oplus}.$$

hüdrooniumioon

Niimoodi dissotsieerub ka vesi ja samuti dissotsieeruvad alkoholid:

vesi $\quad HO{-}H + H_2O \rightleftarrows HO^{\ominus} + H_3O^{\oplus},$

metanool vees $\quad CH_3O{-}H + H_2O \rightleftarrows CH_3O^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$

metoksiid-ioon

Nagu teame, on see tasakaal vee puhul väga tugevasti vasakule nihutatud. Selline on tasakaalu asend ka metanooli ja teiste lihtsamate alkoholide korral. Seega on alkoholid, nii nagu vesigi, väga nõrgad happed. Alkoholid on isegi pisut nõrgemad happed kui vesi.

Enamik praktikas ettetulevaid happeid (näiteks H_2CO_3) on alkoholidest tugevamad.

Vee dissotsiatsioonitasakaalu võrrandi paremal poolel näeme aniooni – hüdroksiidiooni. Alkoholide korral nimetatakse sellist aniooni alkoksiidiooniks. Metanoolist tekib metoksiidioon, etanoolist etoksiidioon jne.

Alkoksiidioon on väga nõrga happe anioon. Seega on ta ise väga tugev alus. On ju nõrk hape seepärast nõrk, et tema molekuli anioonne osa seob tugevasti prootonit. Tugeva happe anioon on nõrk alus, sest seob prootonit nõrgalt ja loovutab selle kergesti. Dissotsiatsioonitasakaal on nõrga happe korral nihutatud vasakule ja tugeva happe korral paremale.

Kuna alkoksiidioon on tugev alus, on ta üksiti ka tugev nukleofiil. Kuigi mitte päris alati, on tugevad alused sageli ka head, s.t. reageerimisvõimelised nukleofiilid. Paraku on alkoholi vesilahuses, samuti ka puhtas alkoholis alkoksiidioonide kontsentratsioon kaduvväike ning mingid nukleofiilsed reaktsioonid alkoksiidioonide osavõtul pole seal mõeldavad.

Vee asemel tuleks kasutada palju tugevamat alust, siis nihkuks dissotsiatsioonitasakaal kaugemale paremale ja alkoksiidioonide kontsentratsioon oleks seega suurem. Tõepoolest, naatriumhüdroksiidi lisamisel alkoholile püstitub tasakaal:

$$Na^{\oplus}OH^{\ominus} + C_2H_5OH \rightleftarrows \underset{\text{alkoholaat}}{C_2H_5O^{\ominus}Na^{\oplus}} + H_2O$$

Vee lisamisel nihkub tasakaal muidugi vasakule. Samuti on tasakaal nihutatud vasakule siis, kui võetud alkohol sisaldas palju vett. Kuid isegi väikese veelisandi korral on pärast naatriumhüdroksiidi lisamist lahuses mitu korda rohkem etoksiidioone ($C_2H_5O^{\ominus}$) kui hüdroksiidioone, s.t. tasakaal on märgatavalt paremale poole nihutatud. See fakt näitab täiesti ilmekalt, et **alkohol on hape**.

Eespool toodud tasakaaluvõrrandis on üheks reaktsioonisaaduseks alkoholaat. Nimetus vihjab sellele, et tegemist on alkoholi soolaga (vrd. nt. sulfaat, nitraat jt.).

Alkoholaat on alkoholi sool.

Alkoholaadi valmistamiseks on siiski kõige sobivam kasutada alkoholi reaktsiooni mõne aktiivse metalliga, näiteks naatriumi või kaaliumiga, kuna see reaktsioon on pöördumatu:

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2\uparrow$$

Niiviisi reageerivad metalliga paljud happed. See pole üldse happe ja aluse vaheline reaktsioon, vaid redoksprotsess, kus naatrium redutseerib hüdroksüülrühma vesiniku aatomi vabaks vesinikuks ja ise oksüdeerub seejuures naatriumiooniks. Pea meeles, et redutseerub ainult hüdroksüülrühma vesinik. Alkoholi alküülrühma vesinikud niiviisi ei reageeri.

Vee või happe lisamisel sellele reaktsioonisegule laguneb saadud alkoholaat.

4.3. ALKOHOLIDE NOMENKLATUUR

Alkoholi molekuli võib vaadelda koosnevana süsivesinikrühmast ja hüdroksüülrühmast: R–OH. Süsivesinikosa on suhteliselt püsiv ja muundub ainult vähestes reaktsioonides, nagu võis näha alkaanide juures. Hüdroksüülrühm võib osaleda paljudes reaktsioonides ning seetõttu on hüdroksüülrühm alkoholi molekuli kõige kergemini muunduv osa. Selliseid molekuliosi nimetatakse **funktsionaalseteks rühmadeks**. Halogeeniühendite funktsionaalne rühm koosneb ainult ühest, halogeeni aatomist. Hüdroksüülrühm koosneb kahest aatomist. Tuntakse ka suuremaid funktsionaalseid rühmi, mõningaid neist vaatleme edaspidi. Aineklassi, nt. halogeeniühendite, alkoholide, karboksüülhapete jt. omadused on määratud eeskätt funktsionaalse rühma omadustega.

Ühendite nimetused püütakse sobival viisil siduda aineklassi nimega, et niiviisi kajastada nende keemilist loomust.

Asendusnomenklatuuris näitab sõna lõppliide ühendi kuuluvust ühte või teise aineklassi.

Alkoholide jaoks on liide **-ool** (alkoh-*ol*), mis ühendatakse vastava süsivesiniku nimetusega. Alkaani nimetuse esialgne lõpp *-aan* lüheneb:

CH_4	CH_3OH	C_2H_6	C_2H_5OH
metaan	metan*ool*	etaan	etan*ool*

Isomeeride eristamiseks peab näitama rühma asukoha tüviühendi ahelas:

CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH   1-butanool

CH_3—CH_2—CH—CH_3 2-butanool
(OH at carbon 2)

Võimaluse korral antakse funktsionaalsele rühmale väikseim kohanumber:

6 5 4 3 2 1

CH_3—CH—CH_2—CH_2—CH—CH_3
(CH_3 at carbon 5, OH at carbon 2)

5-metüül-2-heksanool

Mitut hüdroksüülrühma sisaldavaid alkohole nimetatakse dioolideks, trioolideks jne., ka polüoolideks.

Funktsionaalnomenklatuuri järgi moodustatakse alkoholi nimetus süsivesinikrühma nimetusest, millele lisatakse liide **alkohol**:

CH_3—CH_2—OH	(etanool)	etüül*alkohol*
CH_3—CH(OH)—CH_3	(2-propanool)	isopropüül*alkohol*

Meenutame ja võrdleme halogeeniühendite nimetuste moodustamist:

CH_3—CH_2—Cl	(kloroetaan)	etüül*kloriid*
CH_3—CH(I)—CH_3	(2-jodopropaan)	isopropüül*jodiid*

Pea meeles, et nimetus isopropanool on ebakohane, kuna selles on segatud kahe erineva nomenklatuuri põhimõtted.

Alkoholide üldnimetus piiritused on vananenud ning käibelt kadunud. Tavakeeles mõistetakse piirituse all harilikult etanooli.

ÜLESANDED

1. Mis on funktsionaalne rühm? Sõnasta vastus ja otsi näiteid.
2. Kujuta 2-pentanooli mitmel erineval viisil: lihtsustatud struktuurivalem, tas[...] pinnaline struktuurivalem, graafiline kujutis.
3. Punktis 4.1. on toodud butanooli isomeerid. Anna neile nimetused ning le[...] nende sulamis- ja keemistemperatuurid. Seosta neid andmeid alkoholide struk[...] tuuriga.
4. Kirjuta võrrandid järgmistele sünteesiprotsessidele:
   a) isopropüülalkohol 2-jodopropaanist,
   b) tsükloheksanool bromotsükloheksaanist,
   c) 1,4-butaandiool 1,4-diklorobutaanist.
5. Alkoholaat laguneb vee lisamisel. Milles seisneb selline lagunemine? Kirjut[...] reaktsioonivõrrand.
6. Mis juhtub, kui hoida alkoholaati lahtiselt õhu käes? Arvesta, et labori õh[...] sisaldab alati CO_2 ja niiskust.

4.4. ALKOHOLIDE TEISI OMADUSI

Alkoholide happeliste omadustega tutvusime eelmises õppetükis. Kuna hüd-roksüülrühma vesinikul on positiivne osalaeng, võib ta hästi osaleda vesiniksideme moodustamises. Nii nagu vee molekulid, võivad ka alkoholi molekulid moodustada vesiniksidemeid omavahel ja samuti vee molekulidega. Sellest ongi põhjustatud alkoholide hüdrofiilsus ning hea lahustuvus vees. Viimane väide kehtib küll ainult lühema süsinikahelaga alkoholide, nn. madalamate alkoholide kohta. Kõrgemad alkoholid, st. pika süsinikahelaga alkoholid, lahustuvad vees vähe. Metüül-, etüül- ja mõlemad propüülalkoholid segunevad veega igas vahekorras. Butüülalkoholide lahustuvus on umbes 10 g 100 ml-s vees, kuid tert-butüülalkohol lahustub vees piiramatul hulgal. Pentanoolide lahustuvus on mõni gramm 100 ml-s vees ja veel kõrgemad alkoholid lahustuvad üpris vähe. **Milles on põhjus?**

Alkoholide lahustuvuse vees tagab hüdroksüülrühma ja vee molekulide vaheline tugev vastastikmõju, s.o. vesiniksideme moodustumine. Süsivesinikud ja ka süsivesinikahel on hüdrofoobsed, s.o. vett tõrjuvad, vesikeskkond on neile võõras. Veel enamgi, kui tahaksime hüdrofoobset osakest paigutada vee sisse, peaksime tegema tema jaoks augu vee molekulide vahelistest vesiniksidemetest moodustunud struktuuris, s.t. osaliselt lõhkuma seda struktuuri. Järelikult hüdrofoobse osakese lahustumine vees oleks energeetiliselt ebasoodne ja seepärast ei toimugi. Väikese süsivesinikahela korral on vesiniksidemete moodustumisest tulenev energiavõit ülekaalus. Kui aga ahel pikeneb, ilmneb peagi energeetiline „puudujääk" ning lahustuvus väheneb. Erandiks on tert-butüülalkohol, mille kerakujuline molekul nõuab suhteliselt vähe ruumi vee struktuuris ning lahustub seetõttu suurepäraselt. Dioolid ja trioolid segunevad veega igas vahekorras (**miks?**).

Alkoholide keemiliste omadustega, s.t. neile omaste reaktsioonidega, tutvume järk-järgult sedamööda, kuidas õpime tundma orgaanilise keemia põhitõdesid. Praegu võime alkoholi struktuurist tuletada järgneva. Hüdroksüülrühmaga seotud süsiniku aatomil asub elektrofiilsustsenter. Nukleofiilse asenduse korral selle tsentri juures osutub lahkuvaks osakeseks hüdroksiidioon. See on sedavõrd tugev nukleofiil, et on raske leida teist nukleofiili, mis teda välja tõrjuks. Nukleofiilne asendusreaktsioon alkoholi molekulis toimub vaid üksikutel erandjuhtudel. Küll aga käitub alkohol ise nukleofiilse reagendina.

Alkoholid on vaid osaliselt oksüdeerunud süsivesinikud. Seepärast võivad alkoholid nii oksüdeeruda kui ka redutseeruda. Alkohole on võimalik redutseerida süsivesinikeks, kuid sellel ei ole suuremat praktilist tähtsust. Alkoholid põlevad nagu kõik muud orgaanilised ained, kuid alkoholide põletamisel on praktiline väärtus vaid siis, kui nad on väga odavalt kättesaadavad. Mõnel maal (nt. Brasiilias) toodetakse metanooli suhkruroo jääkidest ning kasutatakse mootorikütusena või selle lisandina. Juhitava oksüdeerimisprotsessi abil valmistatakse alkoholidest aldehüüde, ketoone, karboksüülhappeid.

Organismi sattunud alkoholid oksüdeeritakse järk-järgult lõpuni. Nii alkoholid ise kui ka nende oksüdeerimise vahesaadused (aldehüüdid, karboksüülhapped jm.) on enam või vähem mürgised. Õnneks võib teatud osa alkoholist muutumatul kujul organismist välja kanduda. Alkoholid on üldiselt narkootilise toimega. Mürgistuse korral kahjustavad nad kesknärvisüsteemi, maksa ja neerusid. Metanool ja kõrgemad alkoholid (alates C_6) tekitavad nägemisorganite pöördumatuid kahjustusi. Alkoholid C_2–C_4, eriti hargnemata ahela korral, on suhteliselt vähem mürgised, s.t. nende surmav kogus võib ulatuda mitmesaja grammini, kuid see on väga individuaalne. Teised alkoholid on mürgisemad. **Erakordselt ohtlik on metanool**. Isegi 5–10 ml metanooli sissevõtmine võib põhjustada raske mürgistuse ning pimedaksjäämise. Juba 30 ml metanooli on tavaliselt surmav. Metanool on ka selle poolest ohtlik, et imendub hästi läbi naha ning erinevalt teistest alkoholidest võib metanoolimürgistuse saada ka tema aurude sissehingamisel.

4.5. ALKOHOLIDE ESINDAJAID

Metanool CH_3OH on tuntud ka puupiirituse nime all, sest varem saadi teda puidu utmisel. Nüüdisajal valmistatakse metanooli süsinikoksiidi redutseerimisel ka talüsaatorite abil.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[\text{katal.}]{t^\circ} CH_3OH.$$

Metanooli kasutatakse keemiatööstuses suurtes kogustes (miljoneid tonne aastas), samuti ka lahustite koostisosana. Väliste omaduste poolest on metanool peaaegu eristamatult sarnane etanooliga ja see on põhjustanud hulganisti traagilisi eksitusi. Ei tohi iialgi tarvitada tundmatu päritoluga alkohoolseid jooke!

Etanool C_2H_5OH e. etüülalkohol, tavakeeles ka lihtsalt alkohol ehk piiritus, jääb tööstusliku toodangu mahu poolest metanoolile veidi alla, kuid on samuti tähtis lahusti ja sünteeside lähteaine. Peale selle on etanoolil eriline suhe inimkonnaga.

Etanooli valmistatakse põhiliselt kahel viisil: etüleeni katalüütilisel hüdraatimisel $CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH$ ja sahhariidide (taimsete materjalide) kääritamisel $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3CH_2OH + 2CO_2$.

Kuna etüleen on naftatöötlemise saadus, sõltub nende protsesside tasuvus nafta hinnast. Kui nafta oli odav, osutus toiduainetest saadav alkohol sünteetilisest kallimaks. Nafta hinna tõustes ning mitmesuguste toiduaine- ja puidutööstuse jäätmete kääritamise rakendamisega jäi sünteetiline etanool vähem konkurentsivõimeliseks. Naftavarude kahanemisega muutub hoopis etüleeni tootmine käärimisalkoholist tasuvamaks. Nii või teisiti, kogu inimesega vahetult kokkupuutuv etanool (farmaatsiatooted, kosmeetika, alkohoolsed joogid) peab enamiku maade seaduste järgi olema valmistatud kääritamise teel.

Õlut tunti muistses Egiptuses ja Babüloonias, ka veini valmistati juba enne 3000 a. e.Kr., kuid käärimisprotsessi olemus jäi kauaks ajaks selgusetuks. Maailmakuulus prantsuse keemik ja mikrobioloog Louis Pasteur (1822–1895) tõestas, et käärimine on mikroobide elutegevuse tagajärg, kuid selle mehhanismi suhtes jäi ta vitalistlikule vaatekohale. Asjad pani paika saksa teadlane Edward Buchner (1860–1917), kes näitas, et käärimine ei ole tingimata seotud elusrakkudega, vaid käärimist võivad põhjustada käärimisvedelikus sisalduvad keemilised ühendid. Hiljem selgus, et need ained on ensüümid. E. Buchnerile anti tema avastuse eest 1902. a. Nobeli preemia.

Käärimissegus ei ole alkoholi sisaldus kuigi kõrge. Sõltuvalt liigist ning muudest tingimustest surevad pärmiseened 7–14-protsendilises etanooli lahuses ning käärimine lakkab. See on mõistetav, kuna alkohol on selliste organismide heitaine. Kui maakera võrrelda hiiglasliku käärimistõrrega, kummitab ka inimkonda perspektiiv surra oma jäätmete sisse.

Puhta etanooli valmistamine sai võimalikuks destilleerimisvõtete täiustumisega. Arvatakse, et ristisõdijad tõid Euroopasse araabia alkeemikute destilleerimiskunsti, kuid väga algeliste jahutite tõttu ei olnud need seadmed sobivad kergesti lenduvate vedelike destilleerimiseks. Alkoholi tootmine sai alguse 11. sajandi Itaalias, ilmselt tänu destilleerimisaparaatide täiustumisele. Nimetus *alkohol* pärineb küll araabia keelest, kuid tähendab väga peenikest ning kerget pulbrit, mis hõlpsasti lendu tõuseb. Kuulus keemik Theophrastus Paracelsus (1493–1541) nimetas selliselt kergesti aurustuva „veinivaimu" (lad. k. *spiritus vini*, sks. k. *Weingeist*).

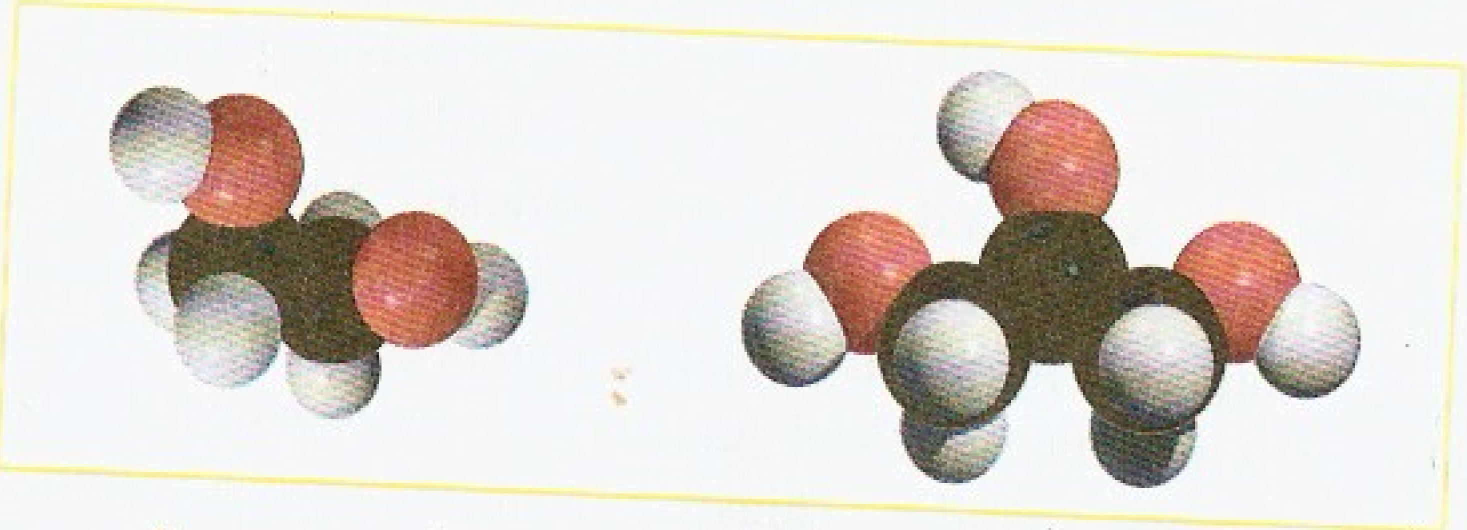
Eriliste destillatsiooniseadmete, nn. rektifitseerimiskolonnide kasutamisega on võimalik saada alkoholi, mis sisaldab umbes 95,5 % etanooli ja 4,5 % vett. Selline segu on kindla koostisega ning destilleerub 78,15 °C juures. Täiesti veevaba etanool („absoluutne alkohol") keeb natuke kõrgemal 78,4 °C juures. Alkoholi absolutiseerimiseks tuleb vesi keemilisel või füüsikalisel viisil siduda.

Alkohoolsed joogid jagunevad põhimõtteliselt kahte suurde klassi: need, mida ei ole destilleeritud (õlu, vein) ja destilleerimissaadused. Viimased jagunevad omakorda paljudeks alaliikideks. Mõningaid ei destilleerita eriti puhtaks, et säilitada nende iseloomulik maitse ja lõhn. Nii saadakse konjak (brändi), viski, rumm jt. joogid, mille maitset kujundatakse mõnel juhul veel kestva laagerdamisega tammepuust või põletatud puust vaatides. Täiesti puhtast etanoolist valmistatakse viina (vodka), likööre jm., kuid on ka segavariante.

Inimese kehas oksüdeeritakse etanool etanaaliks, see omakorda (ja märksa kiiremini) äädikhappeks ning lõpuks CO_2-ks ja veeks. Mõningane osa alkoholist kantakse organismist välja. Vahepeal, enne organismist kadumist, mõjustab etanool inimese närvisüsteemi. Joobe korral on igas mõttes tegemist mürgistusega. Etanool oksüdeeritakse ensüümi alkoholi dehüdrogenaasi toimel. Alkoholi dehüdrogenaasi leidub nii maos kui maksas. Tavaliselt oksüdeerub oluline osa etanoolist maos ja verre imenduda jõudnud osa lagundatakse maksas. Kui puuduks kaitsemehhanism mao alkoholi dehüdrogenaasi näol, oleks alkohol inimesele üliohtlik mürk. Enamikul naistest on mao alkoholidehüdrogenaasi aktiivsus kaks kuni neli korda madalam kui meestel. Sellega ongi seletatav naiste nõrgem alkoholitaluvus. Teiselt poolt ei ole meestel mingit alust joodud alkoholikogustega kiitlemiseks, sest suurem osa sellest kõrvaldatakse maos ega jõuagi verre.

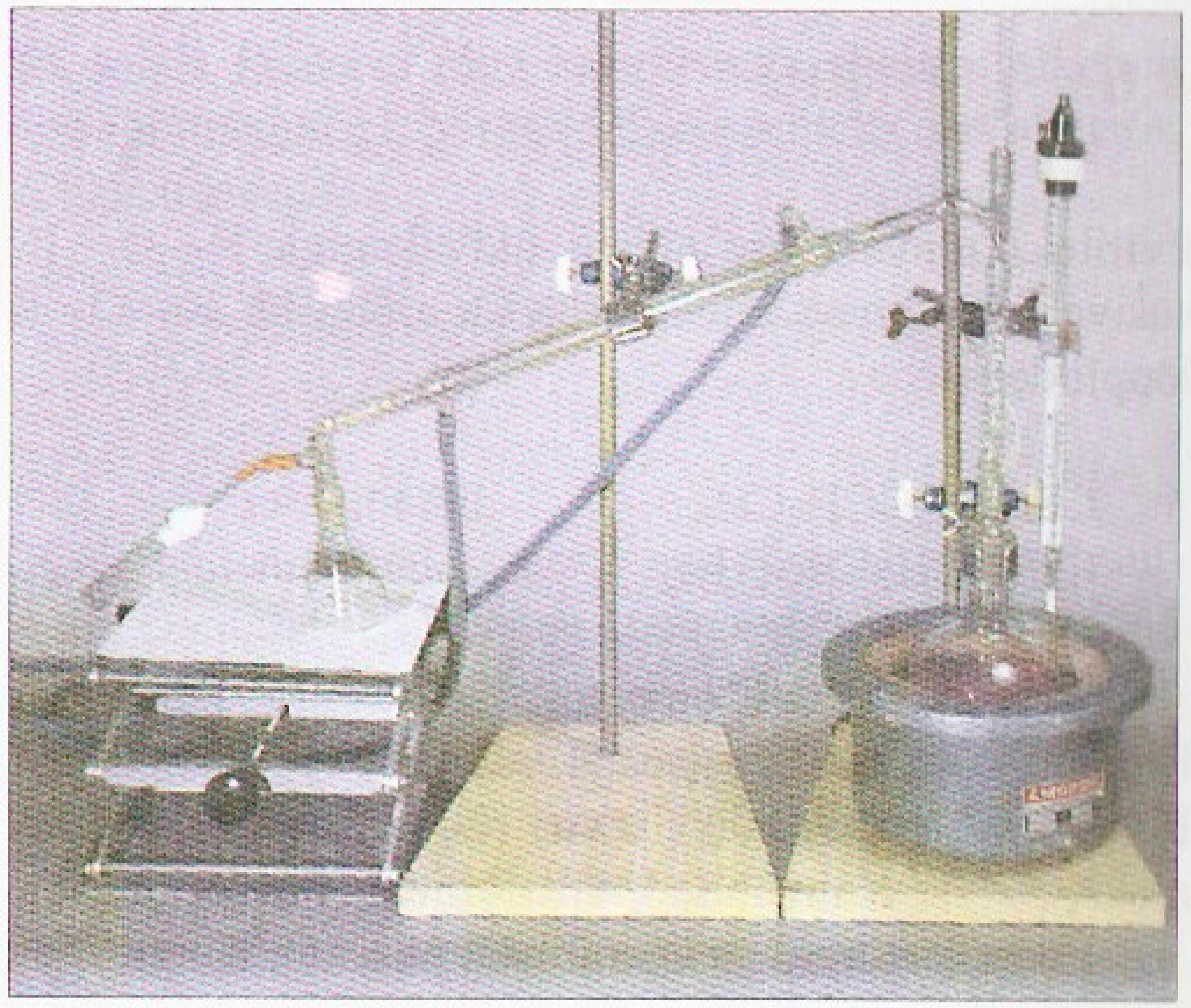
Puskariõli on destillatsioonijääk etanooli eraldamisel käärimissegust. Se koosneb peamiselt isobutüülalkoholist ning kahest pentanooli isomeerist (2-metüül-1-butanool ja 3-metüül-1-butanool). Need alkoholid annavad puskarile ja mõnele teisele alkohoolsele joogile iseloomuliku lõhna ja maitse. Puskariõli alkoholid tekivad käärimisel valgulistest materjalidest, sh. surnud käärimisbakterite valkudest mõnede aminohapete muundumise lõppsaadusena. Need alkoholid on õige mürgised ning kaovad organismist aeglaselt. Puskariõli sisaldavad kõik alkoholsed joogid, mida pole destilleeritud (õlu, vein, sake jt.) või puhastatakse destillatsioonil vaid osaliselt (puskar, mõned viskid jt.). Selliste jookide tarbimisele järgnevad ebameeldivad jääknähud on suures osas tingitud mürgistusest puskariõli alkoholidega.

Etaandiool $HOCH_2CH_2OH$ on tehnikas tuntud etüleenglükooli nime all. Glükoolideks nimetatakse ka teisi dioole. Etaandiool on kõrge keemistemperatuuriga (198 °C), lahustub vees hästi ning tema vesilahused on madala külmumistemperatuuriga. Seepärast kasutatakse etüleenglükooli nn. antifriiside (automootorite jahutussegude) koostises. Etaandiool on väga mürgine.

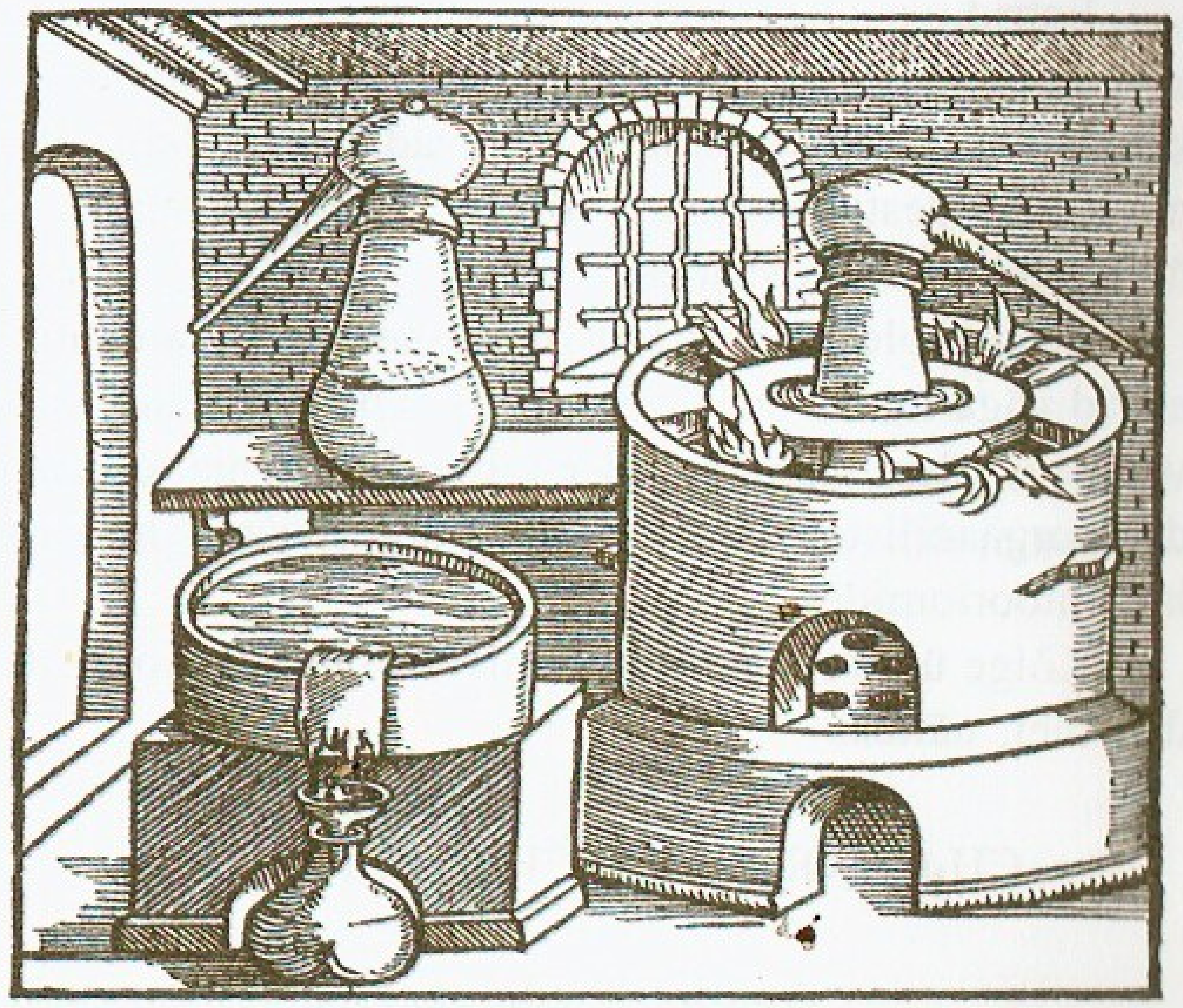


etaandiool *glütserool*

Glütserool $HOCH_2CHOHCH_2OH$, vanema nimetusega glütseriin, on kolmehüdroksüülne alkohol 1,2,3-propaantriool. Glütserool on looduslik ühend, teatud mõttes isegi toitaine. Tema molekulijääk kuulub kõigi rasvade koostisse. Glütserool on viskoosne vedelik, mis seguneb hästi veega. Glütserooli kasutatakse ka kosmeetikapreparaatides.



Kaasaegne laboratooriumi destilleerimisseade.



Alkeemikute destillatsiooniseade. Raamatust „Alchemiae Gebri arabis philosophi solertissimi" Nürnberg, 1545.

4.6. EETRID

Eetriteks nimetatakse aineid üldvalemiga R—O—R. Hapniku aatomiga seot süsivesinikrühmad võivad olla ka erinevad, R—O—R'. Eetri tunnuseks on ni lõppliide *-eeter:*

$CH_3CH_2OCH_2CH_3$ dietüüleeter
$CH_3OCH_2CH(CH_3)_2$ isobutüülmetüüleeter.

Rühmitus C-O-C on eetrile iseloomulik, kuid ta võib olla ka osa mõnest keer lisemast struktuurist (atsetaal, glükosiid jt.). Nagu hiljem näeme, on need ühend liigitatavad eetrite hulka. Eetri rühmitust nimetatakse ka eetrisillaks või eetrisid meks. Sellised nimetused, eriti viimane, pole kuigi õnnestunud.

Enamik eetreid on keemiliselt püsivad. Kuigi side süsiniku ja hapniku vahel o polaarne, $\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta-}{C}$, on seda raske lõhkuda, sest tekiksid väga tugev nukleofiil al koksiidioon $RO^{\ominus}$ ning väga tugev elektrofiil karbokatioon $R^{\oplus}$. Need eelistava dissotsieerumisele ülikiiret tagasiühinemist. Ka nukleofiilne asendus süsinik elektrofiilsustsentri juures on raskendatud, sest lahkuvaks osakeseks oleks väga tu gev nukleofiil.

Eetrid oksüdeeruvad suhteliselt kergesti hapnikuga seotud süsiniku juures. T kivad peroksiidid, mis on äärmiselt plahvatusohtlikud isegi lahustunud olekus. P kemaajalisel seismisel moodustuvad eetripudelis õhuhapniku toimel peroksiidi ning eetri destilleerimisel võivad need plahvatada. Sel põhjusel nõuab eetritega ümberkäimine ettevaatust.

Eetri molekulid ei saa omavahel vesiniksidemeid moodustada, seepärast o eetrid väga lenduvad. Ka veega ei anna nad vesiniksidemeid ning seetõttu lahustu vad vees väga vähe või üldse mitte. Samal ajal on eetrid headeks lahustiteks palju dele orgaanilistele ainetele ning see määrab ka eetrite kasutamise tööstuses j laboratooriumides.

Kõige üldisem eetrite saamisviis on reaktsioon alkoholaadi ja alküülhalogeni di vahel, näiteks

$$CH_3CH_2ONa + CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3 + NaBr$$

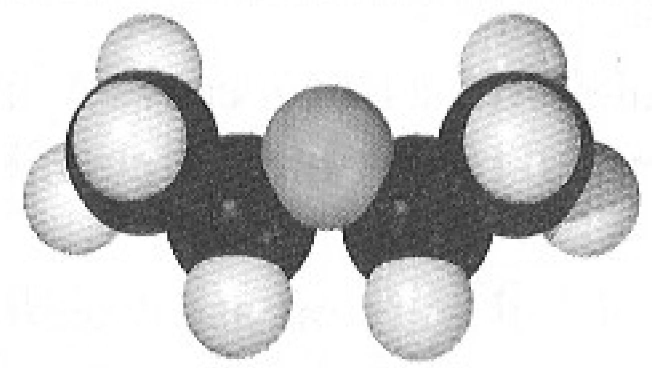
Analüüsi seda reaktsiooni varemõpitu alusel!

Mõnda eetrit on võimalik saada lühikese ning hargnemata ahelaga alkoholi ...mutamisel väikese happelisandi manulusel. Nii toodetakse näiteks dietüüleetrit, ...uid see meetod ei ole üldise tähendusega.

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4]{} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O.$$

Vaatleme eetrite esindajaid.

Dietüüleeter $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ on kõige tuntum eeter ning tavakeeles tun...akse(gi) teda lihtsalt eetri nime all. Dietüüleetrit kasutati laialdaselt narkoosiks, kuid ...s tekitab ebameeldivaid kõrvaltoimeid. Peamine kasutusviis on lahustina. Tuleb ...meeles pidada, et dietüüleeter on väga lenduv (keemistemperatuur 35 °C), kuid ...tema aurud on õhust raskemad (**arvuta eetri molaarmass!**). Seepärast võivad eetri ...aurud koguneda laborilaua pinnal ning süttides põletileegist või lahtisest kütteke...hast põhjustada ohtliku plahvatuse.

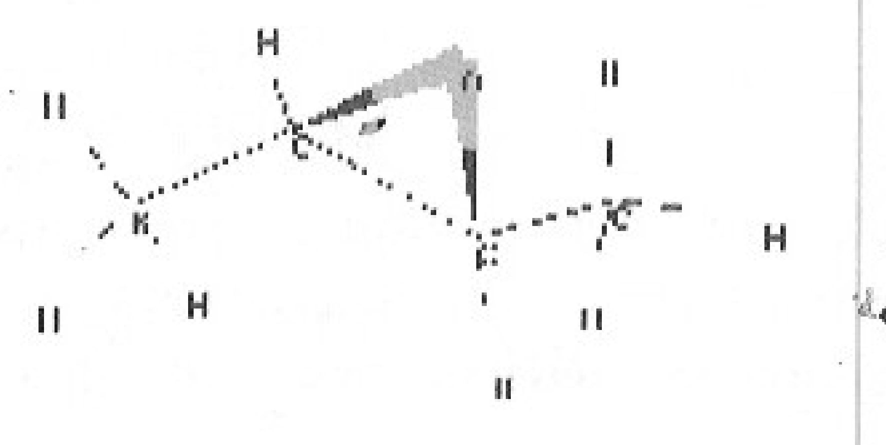


dietüüleeter

MTBE, metüül-tert-butüüleeter $CH_3OC(CH_3)_3$ on kõige suuremas koguses ...toodetav eeter (üksnes USA-s üle 3 milj. tonni aastas), sest seda kasutatakse antide...tonaatorina (oktaaniarvu tõstva) lisandina ökoloogilise, s.o. pliivaba bensiini valmis...tamisel.

Epoksiidid on erilised kolmelülilise epoksürühmaga eetrid R—CH—CH—R (kus CH-rühmad on seotud ühise O-aatomiga).

Aineid, mis sisaldavad epoksürühmi, kasutatakse epoksüvaikude tootmisel. Neid vaike kasutatakse liimide (epoliimid) ja muude külmalt kõvenevate materjali...de valmistamiseks.

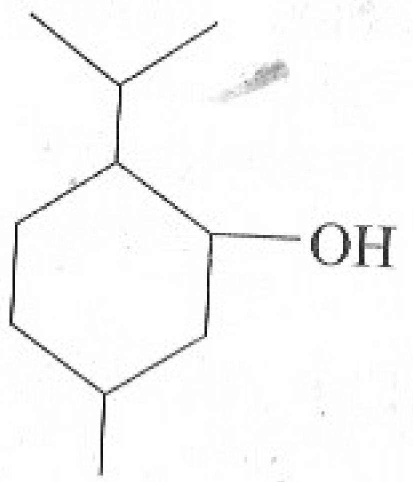


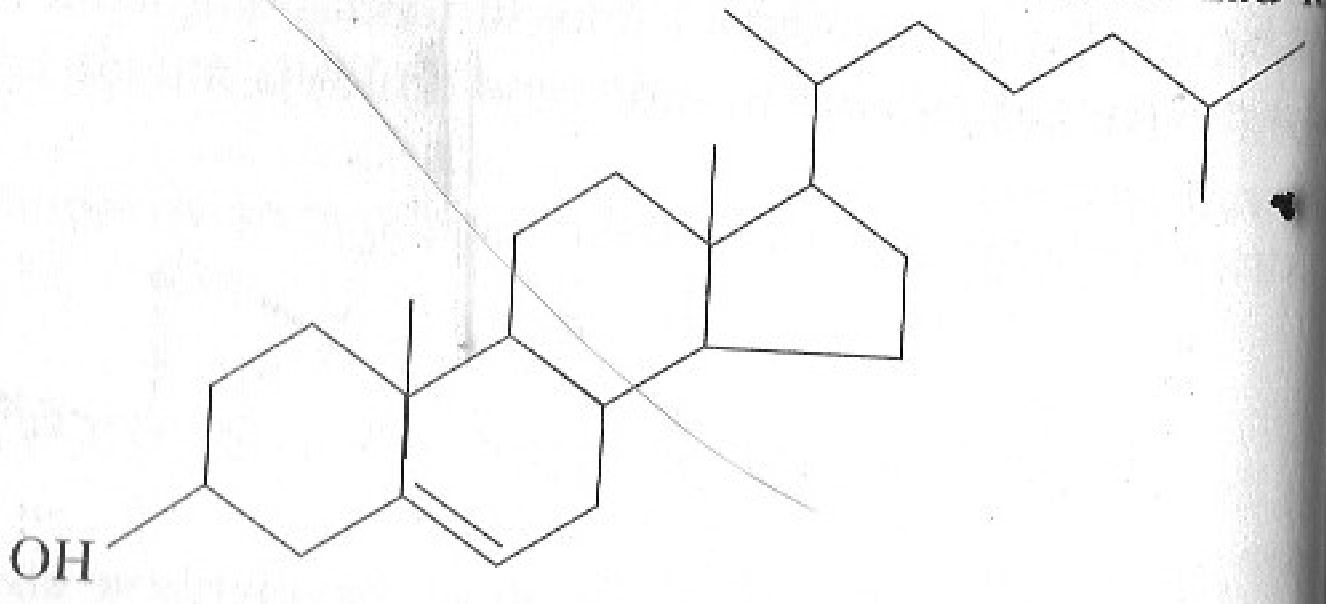
2,3-epoksübutaan

4 ÜLESANDED

ÜLESANDED

1. Võrdle alkoholide ja eetrite keemilisi omadusi. Nimeta erinevuste põhjus
2. Mis juhtub, kui isobutüülmetüüleetri saamiseks kasutada metüülalkoholi isobutüülalkoholi segu? Millised eetrid tekivad? Kuidas valmistada soovi eetrit parima saagisega? Arvesta, et reaktsioon tuleb läbi viia soojendami seepärast ei tohi halogeeniühend olla liiga kergesti lenduv.
3. Kui halogenoalkohol muuta alkoholaadiks, toimub sisemolekulaarne nukle fiilne asendus ja moodustub tsükliline eeter. Niiviisi saadakse 2-kloroetano list epoksiid ja 4-kloro-1-butanoolist tetrahüdrofuraan. Kirjuta ne reaktsioonid!
4. Võrdle C_1-C_4 alkoholide ja vastavate alküülhalogeniidide keemistemperatuu ning lahustuvust vees. Millest on erinevused tingitud?
5. Võrdle isomeersete ühendite keemistemperatuure omavahel: CH_3CH_2OH ja CH_3OCH_3; $(CH_3)_2CHCH_2OH$ ja $(CH_3)_2CHOCH_3$. Millest on erinevused tingitud?
6. Puhtas alkoholis molekulid assotsieeruvad omavahel vesiniksidemete kau nii, et moodustuvad pikad molekulide ahelad. Kujuta seda paberil 1-propanoo puhul.
7. Kujuta metanooli molekul, mis on assotsieerunud kolme vee molekuliga.
8. Võrdle mõnede lihtsamate alkoholide ja neile vastavate süsivesinike kütteväär tusi. (Juhis: kasuta oksüdatsiooniastmeid.)
9. Arvuta, mitu grammi glükoosi „peitub" 0,5-liitrilises 40 % kangusega alko hoolse joogi pudelis, lähtudes käärimise võrrandist (p.4.5.) tootmiskadusi arvestamata. Ära unusta alkoholi tihedust arvesse võtta.
10. Uuri tähtsate looduslike ühendite mentooli ja kolesterooli struktuuri. Millisess aineklassi nad kuuluvad? On nad toatemperatuuril tahked või vedelad ained Milline peaks olema nende lahustuvus vees? Millistes ainetes võiksid nad la hustuda?





AMIINID

5.1. AMIINID JA NENDE NOMENKLATUUR

Alkohole ja eetreid on formaalselt võimalik vaadelda kui anorgaanilise aine, vee, orgaanilisi asendusderivaate:

H—O—H, R—O—H, R—O—R.

Toimides samal formaalsel viisil ammoniaagiga, saame uue aineklassi, amiinid. Vaatleme esialgu selliseid amiine, mille orgaanilised rühmad pärinevad alkaanidest. Siis on meil koos ammoniaagiga järgmine rida ühendeid:

H—N(—H)—H	ammoniaak	NH_3
R—N(—H)—H	alküülamiin	RNH_2
R—N(—R)—H	dialküülamiin	R_2NH
R—N(—R)—R	trialküülamiin	R_3N

Niiviisi amiine nimetataksegi. Rühma või rühmade nimetusele lisatakse liide *amiin*:

$CH_3CH_2NH_2$ etüül*amiin*,
$CH_3CH_2NHCH_2CH_2CH_3$ etüülpropüül*amiin* jne.

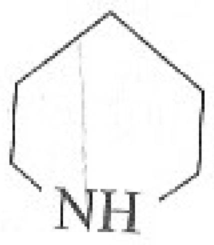
Amiinis on funktsionaalseks rühmaks **aminorühm** $-NH_2$. Aminorühmas võivad vesinikud olla asendatud alküülrühmadega. On olemas ka mitmefunktsioonilisi aminorühma sisaldavaid ühendeid. Sel juhul tähistatakse aminorühma eesliitega

amino-: $H_2N\text{-}CH_2CH_2\text{-}OH$ 2-*amino*etanool. Aminoetanool on aminoalkohol. Aminoalkoholid käituvad nii alkoholidena kui ka amiinidena.

Kui molekulis on mitu aminorühma, on tegemist diamiini, triamiini või polüamiiniga:

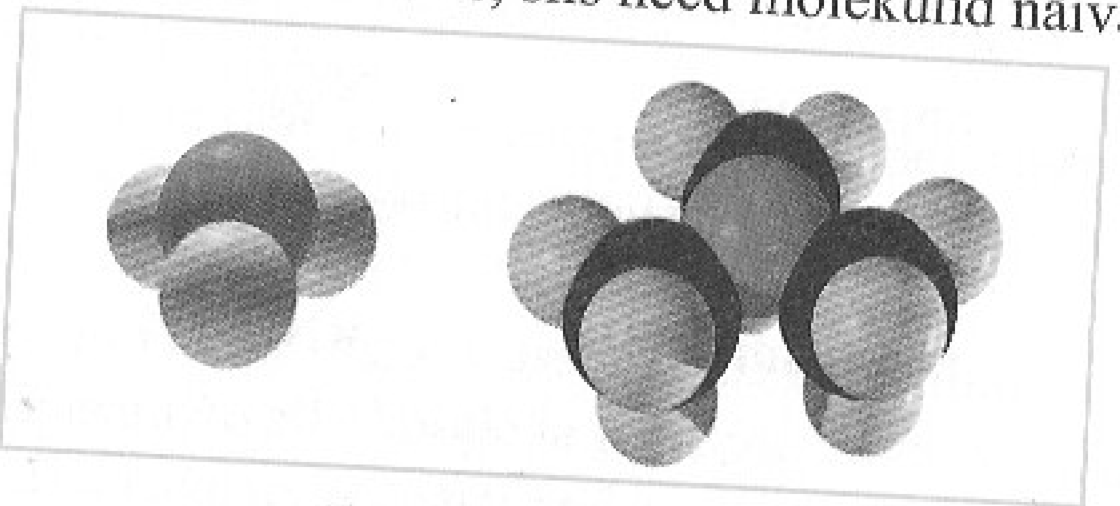
$H_2NCH_2CH_2NH_2$	1,2-etaan*diamiin* (etüleendiamiin)
$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	1,4-butaan*diamiin*.

Amiinid võivad olla ka tsüklilised; siis kasutatakse harilikult triviaalnimesid


piperidiin

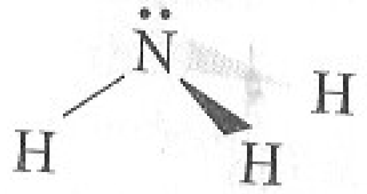
pürrolidiin

Lämmastik on teise perioodi element ja seepärast on talle omased samasugused valentsolekud nagu süsinikul ja hapnikul. Niisiis on sp^3-lämmastik tetraeedriline. Kuna ammoniaagi või amiini molekulis on kolm lämmastiku aatomi orbitaali kasutatud sidemete loomiseks, siis need molekulid näivad püramiiditaolistena.

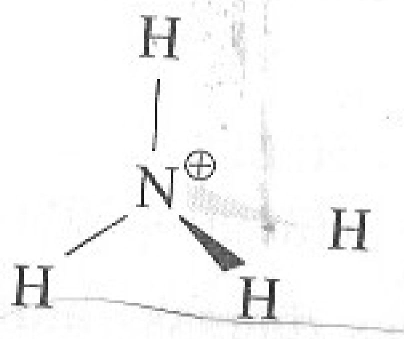


ammoniaak *trimetüülamiin*

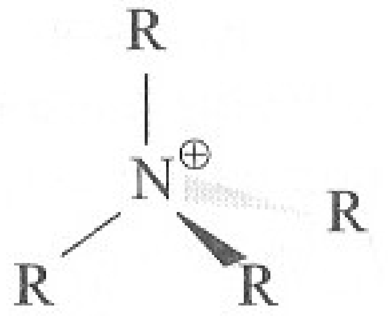
Ei tohi aga unustada, et lämmastiku aatomil on vaba elektronipaar orbitaalil, mis on suunatud tetraeedri tippu:



Kui seda elektronipaari on kasutatud sideme moodustamiseks, siis on ammooniumkatioon $NH_4^{\oplus}$ tetraeedriline, nagu näiteks metaanimolekul, kuid erineb sellest laengu poolest.



Amiini korral võib vaba elektronipaari arvel lämmastiku aatomiga siduda veel ühe alküülrühma. Siis on meil näiteks tetraalküülammooniumkatioon

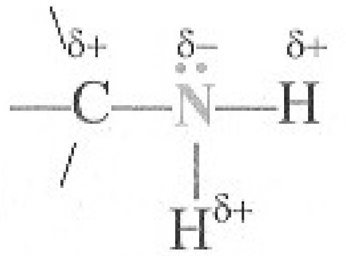


Amiine leidub looduses. Nad tekivad nii loom- kui ka taimorganismide ainevahetusprotsessides, eriti aga orgaaniliste ainete mikrobioloogilisel lagunemisel. Enamik amiine lõhnab ebameeldivalt. Dimetüül- ja trimetüülamiin on iseloomuliku heeringalõhnaga. Putrestsiin $H_2N(CH_2)_4NH_2$ ja kadaveriin $H_2N(CH_2)_5NH_2$ on valguliste materjalide lagunemissaadused ning kujundavad olulisel määral laibalõhna, aga sisalduvad ka fekaalides. Nähtavasti on vastumeelsus sellistele lõhnadele kujunenud evolutsiooni käigus kui kaitse mürgise toidu eest. Siiski ei põhjusta riknenud toidu mürgisust mitte niivõrd need amiinid, mis on küll üsna mürgised, vaid roiskumisbakterite eritatud toksiinid. Mõningatele organismidele on roiskumislõhn toidusignaaliks, seega võime ehk oletada, et see on nende jaoks üpris meeldiv lõhn.

5.2. AMIINIDE OMADUSED

Amiinide omadused võime järeldada aminorühma elektronstruktuuri vaatlusest, nii nagu seda juba kord tegime alkoholide juures.

Lämmastik on elektronegatiivsem kui süsinik või vesinik. Seepärast on sidemed süsinik-lämmastik ning vesinik-lämmastik polariseeritud nii, et elektrontihedus on nihutatud lämmastiku aatomi poole.



Järelikult **amiini molekulis asub lämmastiku aatomil nukleofiilsustsenter**, lämmastikuga seotud süsiniku ja vesiniku aatomitel aga elektrofiilsustsentrid.

Sarnaselt süsinik-hapnik sidemele, on ka süsinik-lämmastik side väga püsiv, kuid erinevalt alkoholidest on amiinides side lämmastiku ja vesiniku vahel samuti

üpris püsiv. Põhjuseks on lämmastiku väiksem elektronegatiivsus hapnikuga võrreldes. Lämmastik ei tõmba sidet moodustavat elektronipaari sel määral enda poole, kui seda teeb hapnik. Nõnda on amiinid veelgi nõrgemad happed kui alkoholid. Nad on nii nõrgad, et vaid väga vähesed alused on suutelised neilt prooto üle võtma. Selliste aluste vaatlemine ei mahu meie kursusesse.

Kõige olulisemad amiini omadused on seotud nukleofiilsustsentriga lämma ku aatomil. Märkisime eespool, et alkohol on nukleofiil, kuna tema hapniku aa mil on vaba elektronipaar. Hapnik on tugevalt elektronegatiivne element ni seetõttu hoiab elektrone väga tugevasti kinni. Nukleofiilsus kui omadus on seo võimega loovutada elektronipaari sideme moodustamiseks. Selles mõttes on al hol (neutraalne alkoholi molekul, mitte aga alkoholaatioon!) väga nõrk nukleo Lämmastik on vähem elektronegatiivne ega hoia seepärast oma elektronipaari tugevasti kinni. Amiini lämmastiktsenter on varmalt valmis küünitama elektr paari elektrofiili täitmata orbitaali poole. Nii ongi amiinid tugevad nukleofiilid. ammoniaak on nukleofiil.

Vaatleme nüüd amiinide kui nukleofiilide reaktsioone elektrofiilidega. Alus me kõige lihtsamast elektrofiilist – prootonist. Amiini anorgaanilise analo ammoniaagi puhul on see reaktsioon meile ammu tuntud, näiteks:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^{\oplus}Cl^{\ominus}$$

Amiini korral toimub see samaviisi.

$$RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}$$

Prootonit loovutav hape võib olla suvaline.

$$R_2NH + H_2SO_4 \rightarrow R_2NH_2^{\oplus}HSO_4^{\ominus} \quad \text{jne.}$$

Nüüd võiks meile ette heita, et oleme teise valdkonda, hapete ja aluste juurde kaldunud. Tegelikult on kõik korras. Nukleofiilid on ka alused, kuna nad võivad s duda prootonit. Kõik elektrofiilid ei ole aga tingimata happed.

Tänapäevase käsitluse järgi **happed on ained, mis võivad loovutada prooto ni, ja alused on ained, mis võivad siduda prootoni**. Seepärast on nukleofiili alused, kui nad suhtlevad prootoniga, kuid nukleofiilsus on laiema tähenduse omadus.

Niisiis, amiinide oluline omadus on aluselisus. **Amiinid on alused**. Amiinid on küllalt tugevad alused, tugevuselt võrreldavad ammoniaagiga. Isegi vesi võib amiinile prootoni üle anda, kuid see tasakaal on siiski vasakule nihutatud.

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^{\oplus}OH^{\ominus}$$

Analoogiliselt ammoniaagiga moodustavad ka amiinid happelahustes soolasid.

$$RNH_2 + H_3O^{\oplus} \longrightarrow RNH_3^{\oplus} + H_2O$$

Prootoni liitmise tulemusena tekib ammooniumkatioon (alküülammoonium-, dialküülammoonium- või trialküülammooniumkatioon) ning lahuse kokkuaurutamisel saame kristalse ammooniumsoola, näiteks $(CH_3)_3NH^{\oplus}Cl^{\ominus}$, trimetüülammooniumkloriidi või $CH_3CH_2NH_2^{\oplus}HSO_4^{\ominus}$, etüülammooniumsulfaadi jne.

Alkoholid ega eetrid selliseid soolasid ei moodusta.

Nagu juba öeldud, on nukleofiilsus ulatuslikum omadus. **Amiin kui nukleofiil** võib rünnata lisaks prootonile ka igasuguseid teisi elektrofiilsustsentreid. Selline on näiteks üks amiinide valmistamise moodustest.

$$RCl + NH_3 \rightarrow RNH_3^{\oplus}Cl^{\ominus} \quad (RNH_2 + HCl)$$

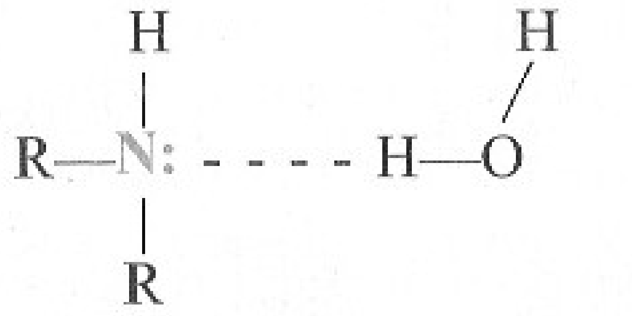
Kui tekkinud happe neutraliseerime, saame vaba amiini.

$$RNH_3^{\oplus}Cl^{\ominus} + NaOH \rightarrow RNH_2 + NaCl + H_2O.$$

Protsessi võime jätkata.

$$RNH_2 + RCl \rightarrow R_2NH_2^{\oplus}Cl^{\ominus}, \text{ jne.}$$

Lämmastikul asuv nukleofiilsustsenter võtab osa vesiniksideme moodustamisest.



Sel põhjusel lahustuvad lühikese süsinikahelaga amiinid, nagu metüül-, etüül- ja propüülamiin, dimetüül- ja dietüülamiin jt. vees väga hästi. Trietüülamiin lahustub vähe ja suurema molekuliga amiinid üpris halvasti (meenuta alkoholide lahustuvust vees!).

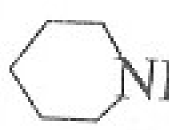
Amiini molekulide omavahelised vesiniksidemed on nõrgad, sest näiteks al holidega võrreldes, on amiinid palju nõrgemad happed. See kajastub hästi keem temperatuurides: metüülamiin on gaas (k.t. –6,5 °C), metanool aga keeb 65 juures. Pikema süsinikahela korral erinevused kaovad: propüülamiin keeb 99 1-propanool 98 °C juures. Miks?

Kuna amiinid on tugevad nukleofiilid (elektronidoonorid), reageerivad n hästi ka selliste elektrofiilidega, nagu hapnik. Nagu teisedki oksüdeerijad, ründ ju hapnik oksüdeeritavat osakest elektronide omastamise eesmärgil. Sedasama t vad ka elektrofiilid.

Amiinid oksüdeeruvad üsna kergesti mitmete ainete toimel. Siis tekivad lä mastiku kõrgemate oksüdatsiooniastmetega ühendid. Harilikult moodustub palju saaduste segu. Seda protsessi on üsna raske juhtida teatud kindla aine saamise mistõttu amiinide oksüdeerimist kasutatakse vähe, kuid nad oksüdeeruvad ise õh hapniku toimel.

ÜLESANDED

1. Kirjuta soola tekke reaktsioon: a) dimetüülamiini ja soolhappega, b) etüülami ni ja äädikhappega (CH_3COOH), c) piperidiini ja väävelhappega.
2. Joonista dimetüülammooniumkatioon ruumiliselt.
3. Mõtesta lahti nukleofiilse asenduse reaktsioon etüüljodiidi ning ammoniaag vahel nii, nagu analüüsisime reaktsiooni p.3.3.
4. Valmista butüülamiin sel teel, nagu käesolevas õppetükis näidatud.
5. Nimeta putrestsiin ja kadaveriin süstemaatiliste nimedega.
6. Millised järgmistest osakestest võivad käituda kui nukleofiilid:

$(CH_3)_2NH$, $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_4N^{\oplus}$, $H_2N{-}NH_2$,  $NH_2^{\oplus}$?

7. Joonista vesiniksidemed dietüülamiini molekulide vahel.
8. Võrdle ainete keemistemperatuure ja selgita erinevuste põhjused: dietüüleeter, dietüülamiin, butanool.

KÜLLASTUMATA ÜHENDID

6.1. ALKEENID JA ALKÜÜNID

Eespool märkisime, et ühendites võib süsiniku aatom esineda kolmes erinevas vormis e. valentsolekus. Need erinevad üksteisest nii geomeetria kui ka elektronstruktuuri poolest. Seni käsitlesime ainult selliseid ühendeid, kus süsinik on tetraeedriline ehk sp^3-valentsolekus. Nüüd asume vaatlema ühendeid, kus vähemalt kaks süsiniku aatomit on tüübist „kaks üksiksidet, üks kaksikside". Arusaadav, et need on omavahel seotud ning selline molekul sisaldab vähemalt ühte kaksiksidet C=C.

Ühendeid, mis sisaldavad süsinikevahelist kaksiksidet, nimetatakse alkeenideks.

Peale kaksiksideme tuntakse sellega mõneti sarnast kolmiksidet C≡C. Niisuguse sidemega on omavahel seotud süsiniku aatomid tüübist „üks üksikside, üks kolmikside".

Ühendeid, mis sisaldavad süsinikevahelist kolmiksidet, nimetatakse alküünideks.

Niiviisi oleme saanud **kolm süsivesinike liiki: alkaanid, alkeenid** ja **alküünid**. Kõigis neis ühendites on süsiniku valents ikka neli, s.t. süsiniku aatom moodustab alati neli sidet. Mõnel juhul on osa sidemetest kombineerunud kordseteks sidemeteks.

Enne kui mõisteti kordsete sidemetega ühendite struktuuri, teadsid keemikud, et need ained võivad liita vesiniku molekule, moodustades alkaane, või liita ka mõne muu aine molekule. Viimasel juhul tekib asendatud alkaan. Alkaani molekulis puuduvad vabad valentsid ja ta ei saa liita vesinikku või teisi aineid. Seepärast nimetatakse alkaane küllastunud ühenditeks ning alkeene ja alküüne küllastumata ühenditeks, kuna need võivad endaga liita teatud aineid ning sel viisil just nagu küllastuda.

Alkaanid on küllastunud ühendid, alkeenid ja alküünid on küllastumata ühendid.

Kaksiksideme kujutis C=C meie struktuurivalemites on küll lihtsustatud elek-
ronstruktuuri mõttes, kuid ometi väljendab ta nii mõndagi omadust. Näiteks sed
et pöörlemine ümber kaksiksideme pole võimalik. Pöörlemine saab toimuda vai
siis, kui üks sidemetest lõhutakse. Selleks kulub aga palju energiat ja niisuguse
protsessid toimuvad vaid erilistes tingimustes.

Tänapäeval teame, et kaksiksideme moodustab kaks paari elektrone. Kõig
lihtsamas alkeenis, eteenis, on valentselektronid jaotatud selliselt:

```
H.    .H
  .C::C.
H.    .H
```

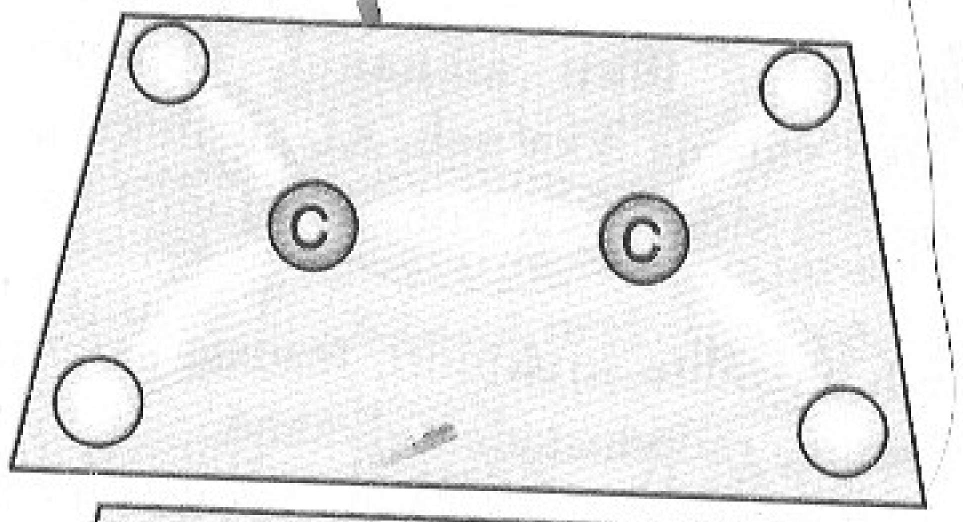
Võrdle seda etaaniga:

```
  H H
  .. ..
H:C:C:H
  .. ..
  H H
```

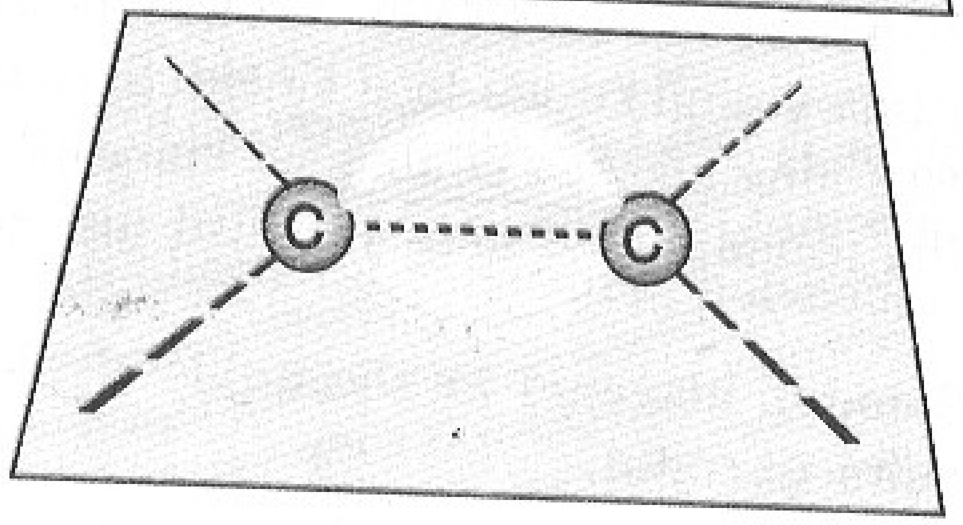
Siin toodud eteeni elektronvalem ei kajasta üht väga olulist asjaolu. Nimelt ei ole süsinikevahelised sidemed kaksiksidemes ühesugused, sest niisuguses moodus-tises ei saa elektronide energiad olla ühesugused.

Üks sidemetest on tavaline σ-side, mis esineb ka alkaanides süsinike vahel ning kõigis süsivesinikes süsiniku ja vesiniku vahel. Seda sidet moodustavad s-elektronid või energia poolest neile lähedased elektronid. Teise sideme moodus-tavad kõrgema energiaga π-elektronid ja seda sidet nimetatakse π-sidemeks.

Kaksikside on σ-side + π-side.



Alkeeni molekulis paiknevad σ-sidemete orbitaalid niimoodi (π-side on siin kujutamata):



Süsinikevaheline π-side näeb välja umbes sellisena (punktiirjooned vastavad σ-sidemetele):

Ei tohi unustada, et kaks elektronpilve, teine teiselpool mõttelist tasandit, on kokku üksainus side. π-sidet moodustavad kaks π-elektroni tekitavad koos ja üheaegselt mõlemad pildil kujutatud elektronpilved. Teisiti öeldes, elektronid asu-vad ühisel π-orbitaalil, mille kuju on umbes selline nagu joonisel.

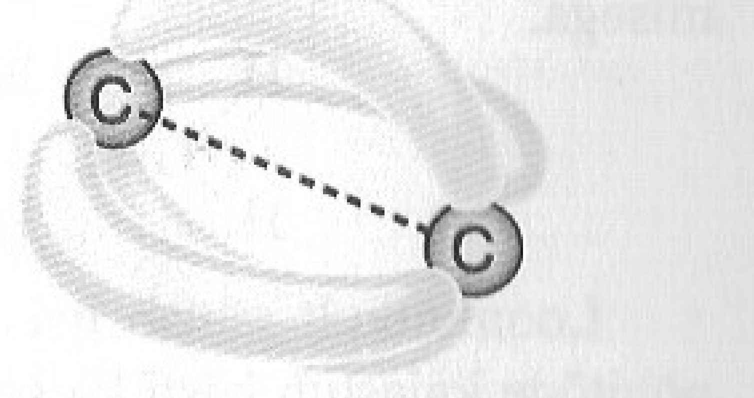
Paneme tähele olulist asjaolu, et **kaksiksidemel olevad süsinikud ja nendega seotud muud aatomid asuvad kõik ühes tasapinnas.** Ainult π-orbitaali elektron-pilved ulatuvad sellest tasandist veidi väljapoole. Sel põhjusel nimetatakse sellist süsinikku ka tasandiliseks e. planaarseks (võrdle tetraeedrilise süsinikuga). Nagu tetraeedrilise süsiniku puhul, on ka siin kõik sidemed (elektronpilved) üksteisest maksimaalselt võimalikul kaugusel, nimelt on sidemetevahelised nurgad tasapinnas kõik 120° suurused.

Teaduslikus keeles kasutatakse sagedamini nimetust sp^2-süsinik (loe: es-pee-kaks), mis tuleneb sellise süsiniku elektronstruktuuri matemaatilisest käsitlusest*.

Alküünid erinevad alkeenidest selle poolest, et kordses sidemes on neil peale σ-sideme veel kaks π-sidet, mille vastavad orbitaalid (elektronpilved) on teineteise suhtes risti. Kummalgi süsiniku aatomil on veel üks orbitaal σ-sidemeks kas vesiniku, süsiniku või muu elemendi aatomiga. Vaatle ja võrdle eelnevaga järgmisi kujutisi:

—C≡C—

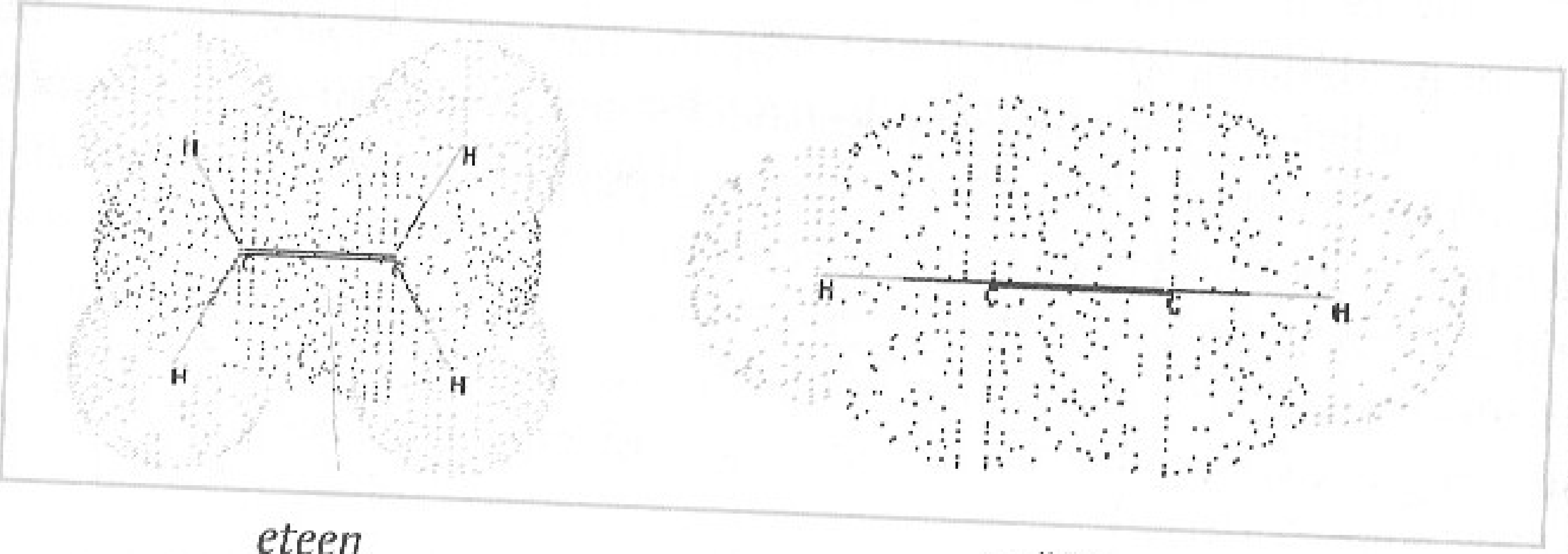
H:C:::C:H



Kolmikside on σ-side + kaks π-sidet.

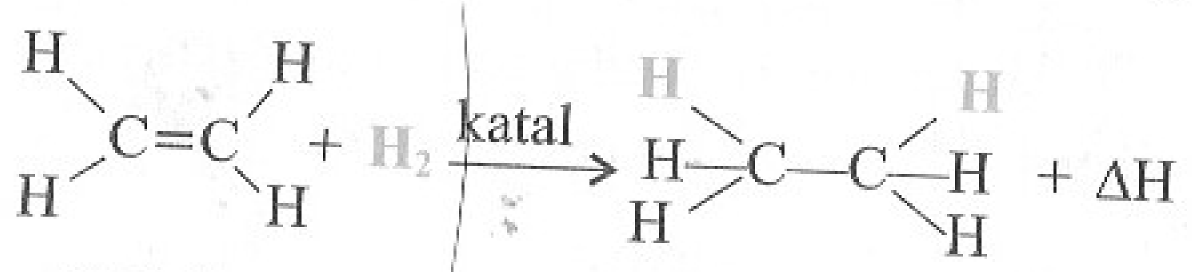
* *Nimelt on süsinikku sisaldavate molekulide omaduste arvutamisel mugav lähtuda andmetest vaba süsiniku aatomi s- ja p-orbitaalide jaoks. Seotud, s.t. molekulis paikneva süsinikuaatomi orbitaale käsitletakse siis justkui moodustatuna neist orbitaalidest. Nii võib vaadelda tetraeedrilise süsiniku orbitaale tekkinuna ühest s-orbitaalist ja kolmest p-orbitaalist. Niiviisi saadakse arvutustes neli ühesugust, nn. hübriidset sp^3-orbitaali, mis õige hästi vastab tegelikkusele. Siit siis ka tetraeedrilise süsiniku tähis sp^3-süsinik. Planaarse süsiniku jaoks eeldatakse ühe s-orbitaali ja kahe p-orbitaali hübridiseerumist. Nii saadakse kolm ühesugust sp^2-orbitaali ja üle jääb üks p-orbitaal, mis osaleb π-si-demes. Kolmiksidemega süsiniku korral on kaks p-orbitaali π-sidemetes. Ülejäänud kaks orbitaali, jällegi hübriidsed orbitaalid, loetakse tekkinuks ühest s- ja ühest p-orbitaalist, seega siis on tegemist sp-hübridisatsiooni ja vastavat tüüpi süsinikuga. Selline matemaatiline mudel pole just ainuvõimalik, kuid seni on ta andnud häid tulemusi.*

Pane tähele, et **kolmiksidemega seotud süsinikuaatomid ja nendega seotud aatomid asuvad ühel sirgel.** Sellist süsinikku nimetatakse ka lineaarseks, teaduslikus keeles aga sp-süsinikuks.



eteen *etüün*

Eespool märkisime, et π-sidet moodustavatel elektronidel on energia kõrgem kui σ-sideme elektronidel, mille tõttu **π-side on nõrgem kui σ-side.** Selle tõestuseks on küllastumata ühendite osalemine paljudes π-sidet puudutavates reaktsioonides, kusjuures σ-sidemed, kui tugevamad, enamasti ei muutu. Keemilistes muundumistes π-side asendub uute, püsivamate σ-sidemetega. Näitena vaatleme eteeni **hüdrogeenimise** (vesiniku liitmise) **reaktsiooni,** mis kulgeb soojuse eraldumisega.



Loomulikult püüab iga süsteem saavutada stabiilsemat olekut ja see füüsika põhitõde kajastub hästi ka keemiliste protsesside kulgemises. Teiselt poolt näeme, et kaksik- või kolmikside, mida nimetatakse ka küllastumatuseks, kujutab endast reaktsioonitsentrit süsivesiniku ahelas

$$—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2— + H_2 \rightarrow —CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—$$

See küllastumata molekuliosa võib kergesti osaleda märksa arvukamates reaktsioonides, kui ülejäänud küllastunud süsivesinikahel (meenuta alkaanide reaktsioone!). Mõningaid neist reaktsioonidest vaatleme veidi hiljem.

Pöördume korraks tagasi alkeeni hüdrogeenimise reaktsiooni juurde. Ilmneb, et see on alkeeni redutseerimisprotsess. Selles pole midagi iseäralikku, kuna vesinik on tuntud redutseerija. Mõnevõrra üllatavam võib ehk näida, et vastav pöördprotsess, alkaani dehüdrogeenimine, mida on samuti võimalik teha sobiva katalüsaatori abil, on oksüdeerimisreaktsioon alkaani suhtes. **Kontrolli neid väiteid oksüdatsiooniastmete arvutamise abil!**

6.2. KÜLLASTUMATA ÜHENDITE ISOMEERIA JA NOMENKLATUUR

Alkeeni tähistab sõnalõpp **-een.** Alkeeni nimetuse moodustamiseks leiame vastava alkaani nimetusest süsiniku aatomite arvu tähistava sõnatüve ja liidame sellele lõpu *-een.*

NÄITEKS: et*aan* – et*een*, but*aan* – but*een*.

Alküünide jaoks on lõppliide **-üün,** millega toimime samaviisi:

et*aan* – et*üün*.

Kui molekulis on rohkem kui üks kordne side, kasutatakse sõnalõpu ees liidet di-, tri-, tetra- jne. Üldistatult kasutatakse mitut kaksiksidet sisaldavate ühendite puhul ka nimetusi dieenid, trieenid jne. Kõneldakse ka polüeenidest.

Küllastumatuse olemasolu süsivesinikahelas tekitab asendiisomeeria, mis on seotud kaksik- või kolmiksideme erineva paigutusega ahelas.

Kordse sideme asukohta ahelas tähistavad numbrid aine nimetuse ees. Nagu alati, nummerdatakse aatomid selliselt, et arvud tuleksid väiksemad.

NÄITEKS:

$CH_3—CH_2—CH=CH_2$ (4 3 2 1) — 1-buteen

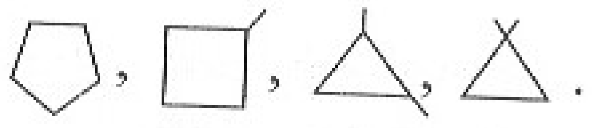
$CH_3—CH=CH—CH_3$ (1 2 3 4) — 2-buteen

$CH_3—CH_2—C≡C—CH_3$ (5 4 3 2 1) — 2-pentüün

$CH_3—CH(CH_3)—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$ (7 6 5 4 3 2 1) — 6-metüül-1,4-heptadieen

$CH_3—CH=CH—CH_2—C≡CH$ — 4-hekseen-1-üün

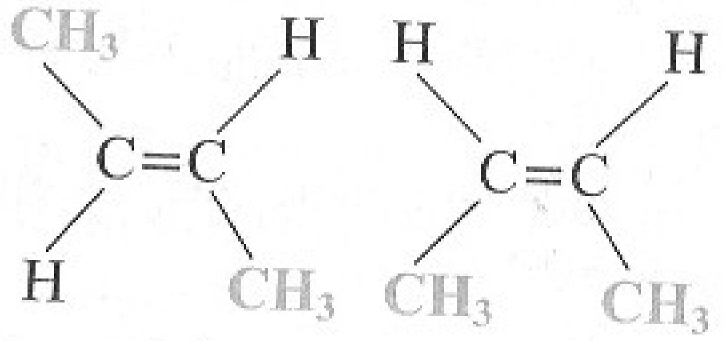
Pane tähele, et alkeeni isomeeride hulgas on ka sama süsiniku aatomite arvuga tsükloalkaanid. **Meenuta isomeeria definitsiooni ning võrdle järgnevate ühendite summaarseid valemeid (koosta need!):**

$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_3$, 

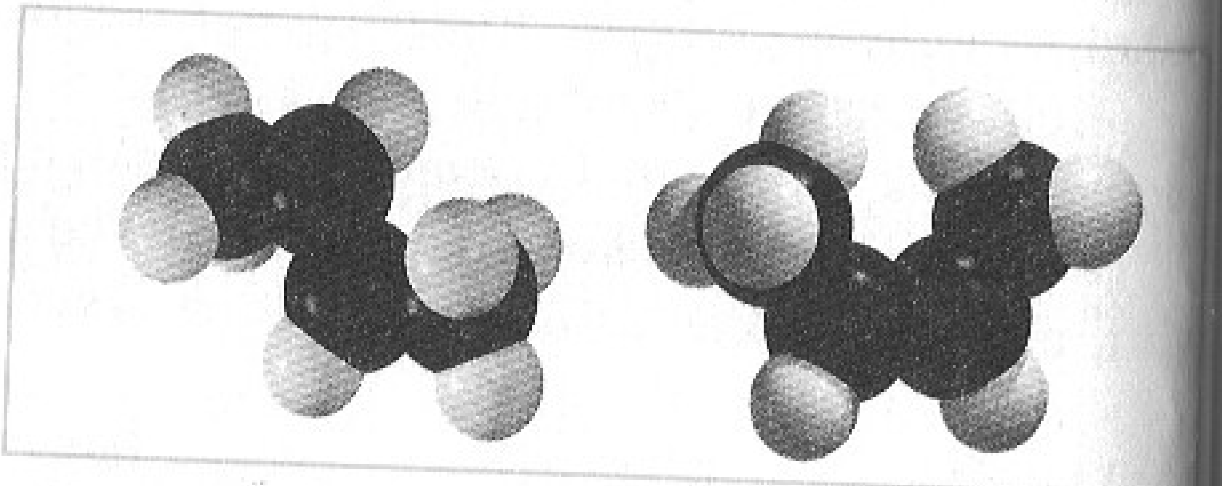
Järelikult võib alkaani dehüdrogeenimise reaktsioon kulgeda ka tsükloalkaani tekke suunas. Seda on tõepoolest võimalik saavutada sobivate katalüsaatorite valimisega ning tööstuses on selline protsess kasutusel.

Eespool nägime, et kaksikside koos temaga seotud aatomitega on tasapinnaline. Samuti tõdesime, et pöörlemine ümber kaksiksideme sel viisil, nagu ümber tavalise σ-sideme, pole võimalik. Nendest asjaoludest tuleneb uus isomeeria liik: ***cis-*, *trans*-isomeeria**.

Võrdleme 2-buteeni isomeere:

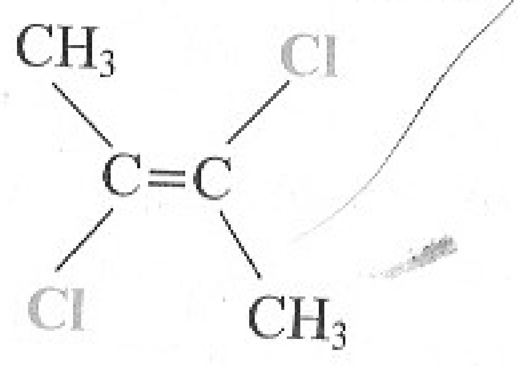


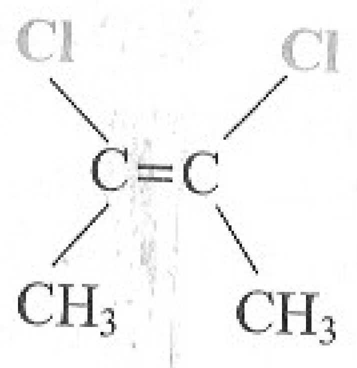
trans-2-buteen *cis*-2-buteen

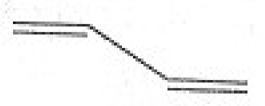
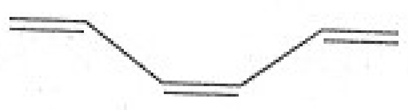


Esimeses molekulis on kaksiksideme juures asuvad asendajad (metüülrühmad) teine teisel pool kaksiksidet. Sellist isomeeri nimetatakse *trans*-isomeeriks (lad. k. *trans* – üle, teisel pool). Teises isomeeris paiknevad metüülrühmad ühel pool kaksiksidet ja seda vormi nimetatakse *cis*-isomeeriks (lad. k. *cis* – siinpool).

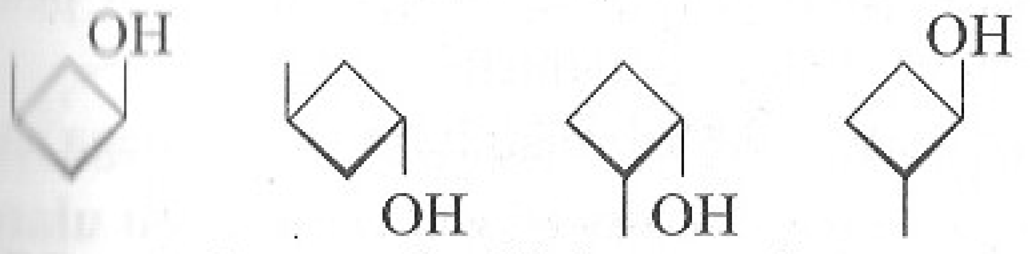
Võrdle veel 2,3-dikloro-2-buteeni *cis*- ja *trans*-isomeere:





Selliseid isomeere ei ole 1,3-butadieenil , küll aga on 1,3,5-heksatrieenil: 

Cis-trans-isomeeriat kohtame mitte üksnes alkeenide juures. Ka tsükloalkaanides on pöörlemine ümber süsinikevaheliste σ-sidemete võimatu ning nende asendusderivaatidel on samuti olemas *cis-* ja *trans*-isomeerid. **Võrdle metüültsüklobutanooli isomeere ja anna neile nimed:**



NÄIDE: *cis*-3-metüültsüklobutanool.

ÜLESANDED

1. Mis on σ-side ja mis on π-side? Millised erinevused on neil sidemetel?
2. Mida tähendab küllastumatus?
3. Milline on sideme tüüp küllastumata süsivesinikes (mittepolaarne kovalentne, polaarne kovalentne, iooniline vm.)?
4. Tee see tabel vihikusse. Täida lüngad ning säilita see kordamiseks.

Sideme tüüp	Ühendi tüüp	Süsiniku aatomi tüüp	Sidet moodustavate elektronide arv	Sidemed süsinike vahel
C—C üksikside		tetraeedriline sp^3		
C=C	küllastumata		2 paari	δ-side ja π-side
C≡C				

5. Kujuta graafiliselt (või tasapinnalise struktuurivalemiga) 4-hekseen-1-üün. Kui tal võivad olla *cis-* ja *trans*-isomeerid, kujuta need!
6. Miks 1,3-butadieenil ei ole *cis-*, *trans*-isomeere?
7. Alkeeni hüdrogeenimine on üksiti ka tema redutseerimine. Mis toimub alkeeniga halogeeni liitumisel? Analüüsi, milline muutus kaasneb protsessiga eteen → 1,2-dikloroetaan!
8. Kas tööstuses tuntud alkaani tsükliseerimise menetlus on isomerisatsioonireaktsioon või redoksprotsess? Selgita seda, kasutades konkreetset näidet!

6.3. KÜLLASTUMATA ÜHENDITE REAKTSIOONID

Küllastumata ühendite, eriti alkeenide füüsikalised omadused erinevad vastav alkaanide omadustest sedavõrd vähe, et meil pole põhjust neil pikemalt peatu Keskendume küllastumata ühendite keemilistele omadustele.

Eespool on vihjatud, et kaksiksidemel olevad süsinikud ja nendega seo aatomid asuvad kõik ühes tasapinnas ja **vaid π- orbitaali elektronpilved ulatuv sellest tasandist väljapoole**. Viimane näiliselt vähetähtis asjaolu määrab küllas mata ühendite kõige olulisemad keemilised omadused.

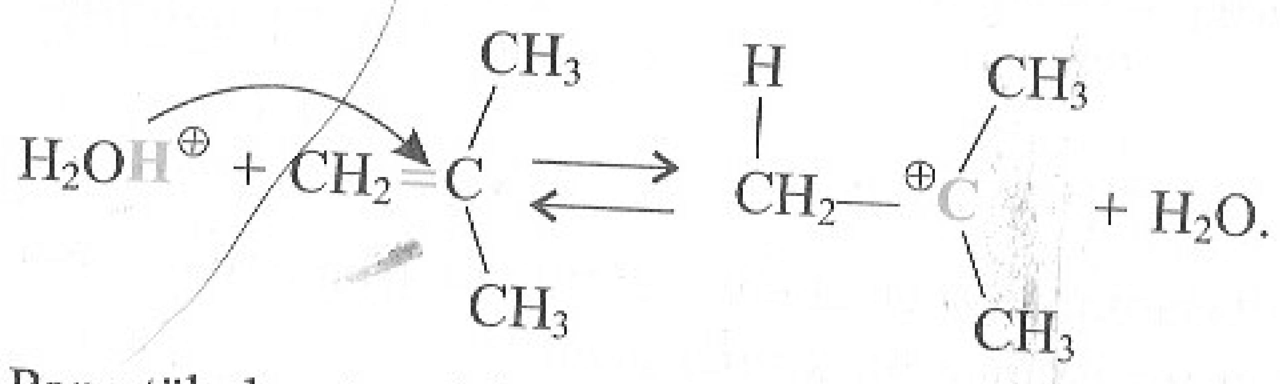
Teatavasti moodustab π-orbitaali elektronpilve elektronipaar. See elektro paar ei ole seotud elektronegatiivse tsentriga, järelikult on ta üsna vaba ja peal ruumilises mõttes hästi ligipääsetav. Lausa endastmõistetav, et sellist tsentrit rü davad elektrofiilid. Sel põhjusel võime küllastumatust, s.o. kaksik- või kolmiksid käsitleda kui nukleofiilsustsentrit, millel puudub vaid negatiivne osalaeng.

Kaksik- või kolmikside on nukleofiilsustsenter.

Kõik järgnev tuleneb loogiliselt. Alustame järjekordselt lihtsamast elektrofi list – prootonist.

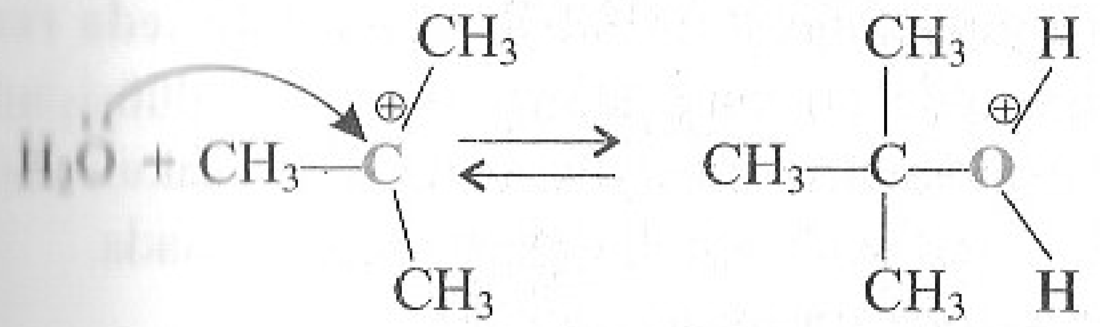
Viime kontakti näiteks 2-metüülpropeeni (isobutüleeni) ja tugeva happe (n H_2SO_4) vesilahuse. Ega nad üksteisega kuigivõrd segune, seepärast tähendab ko takti viimine siinkohal pikaajalist ja tugevat üheskoos loksutamist.

Prooton ründab nukleofiilsustsentrit ning moodustab keemilise sideme, ku see side saab olla püsiv vaid ühe süsinikuga, mitte kahe süsinikuga korraga.

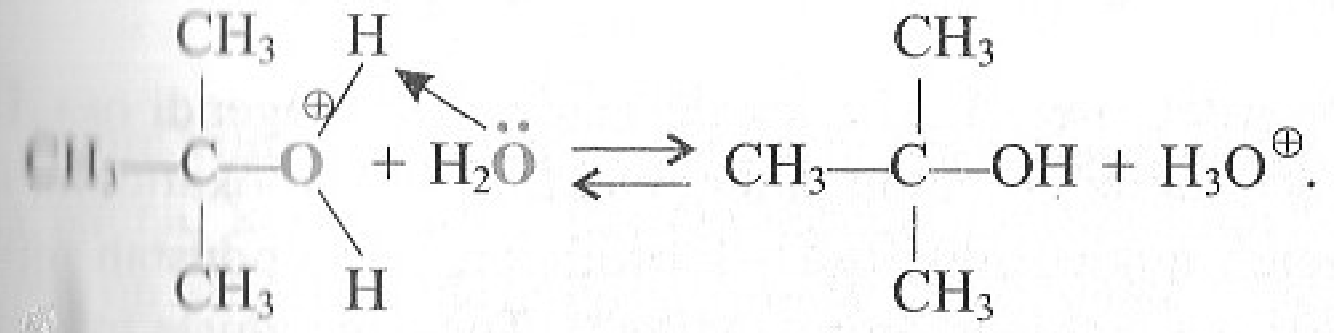


Pane tähele, et π-sideme elektronipaar kasutati ära sideme moodustamiseks v siniku aatomiga, seetõttu on teisel süsiniku aatomil nüüd üks elektron puudu. T on plusslaeng ja tühi orbitaal – kõik elektrofiili tunnused. See on arusaadav, se elektrofiili liitumine tõi süsivesiniku molekulisse elektrofiilsuse (teisiti vaadeldes võrrand peab olema tasakaalustatud mitte üksnes aatomite arvu, vaid ka laengu summa järgi).

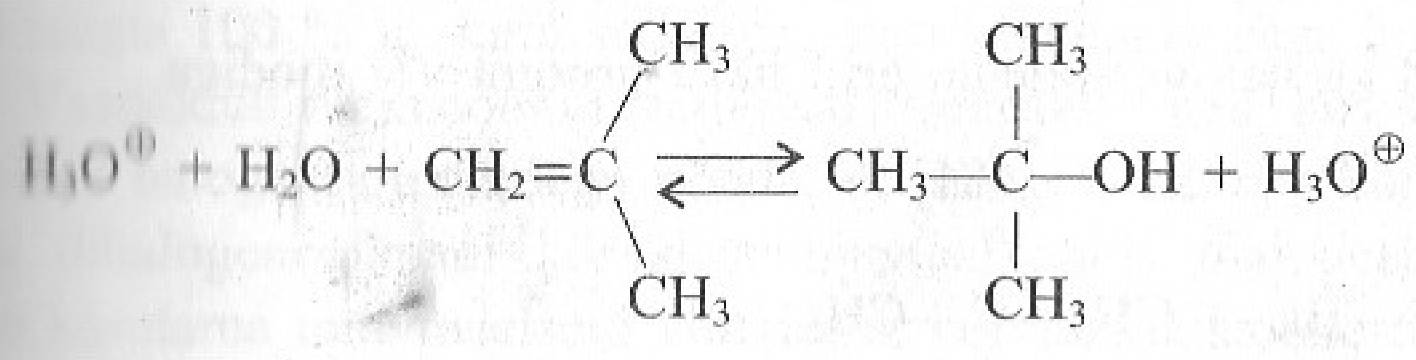
Moodustunud karbokatioon, nagu kõik karbokatioonid, on väga tugev elektrofiil ning valmis ühinema iga ettejuhtuva nukleofiiliga. Meie lahuses on kõige rohkem vee molekule. Vesi on küll õige nõrk nukleofiil, aga see-eest on siin vee molekule väga palju. Niisiis



Õigupoolest moodustus siin protoneeritud alkohol, s.t. alkoholi molekul, mis on seotud prootoniga nii, nagu näiteks amiini molekul ammooniumkatioonis. Erinevus on aga selles, et alkohol on amiinist palju nõrgem alus (ka palju nõrgem nukleofiil, mida oleme juba varem arutlenud). Seepärast annab osake prootoni väga kergesti ära, näiteks veele kui alusele:



Võtame nüüd võrrandid kokku:



ja teeme rea huvitavaid järeldusi.

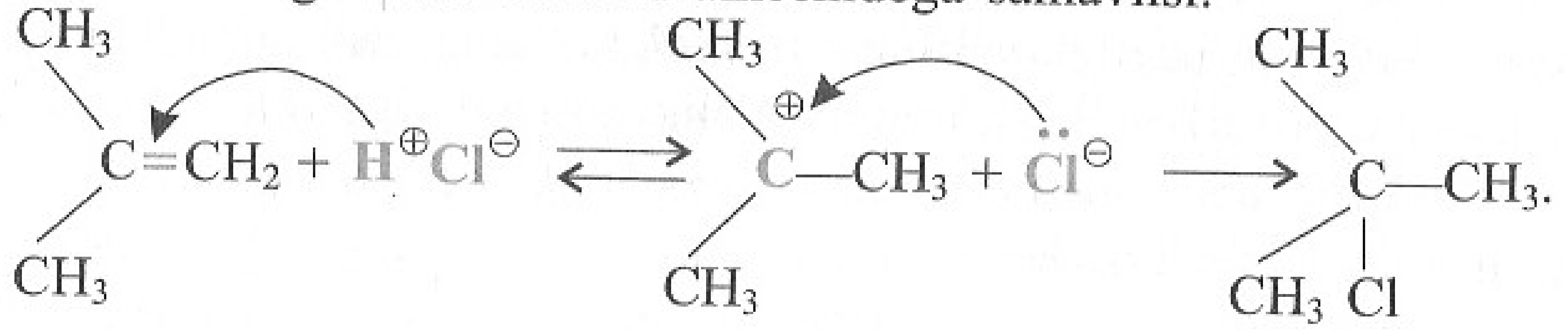
* Vee molekul liitub alkeeni molekuliga. Seda nimetatakse hüdraatimisreaktsiooniks ja niiviisi on võimalik alkeenidest alkohole valmistada. Tööstuses kasutatakse seda reaktsiooni laialdaselt.
* Prooton ühines algul alkeeniga ja reaktsiooni lõpuks vabanes uuesti. Ühinedes alkeeniga tekitas prooton väga reageerimisvõimelise vahesaaduse – karbokatiooni, mis reageerides veega moodustas alkoholi. Ilma prootoni osaluseta poleks alkeen saanud veega reageerida. Järelikult **prooton on selles reaktsioonis katalüsaator**. Kuna siin asub katalüsaator samas lahuses (vedelas faasis), kus reagendid, nimetatakse sellist katalüüsi homogeenseks katalüüsiks. (Selle vastand,

heterogeenne katalüüs on enamasti seotud tahke katalüsaatoriga.) Kitsamas täh- duses oli meil tegemist hapekatalüüsiga (on olemas ka aluskatalüüs).

* See on tasakaalureaktsioon. Vaata tähelepanelikult reaktsiooni vaheastm võrrandeid tagantpoolt ettepoole! Jäta meelde, et **kui mingi aine katalüüsib pö duva reaktsiooni kulgemist ühes suunas, siis katalüüsib sama aine seda rea siooni ka vastassuunas.** See üldine tõde on väga tähtis ensüümkatalüüsi suh eluprotsessides. Alkoholide korral nimetatakse niisugust paremalt vasakule kul vat protsessi dehüdraatimiseks. Sel viisil võib alkoholidest alkeene saada.

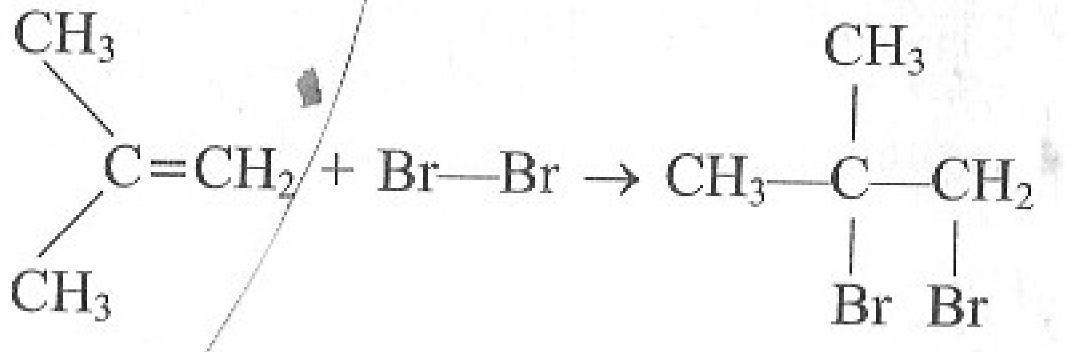
Hüdraatimisega sarnaseid reaktsioone on mitmeid.

Vesinikhalogeniidid liituvad alkeenidega samaviisi.



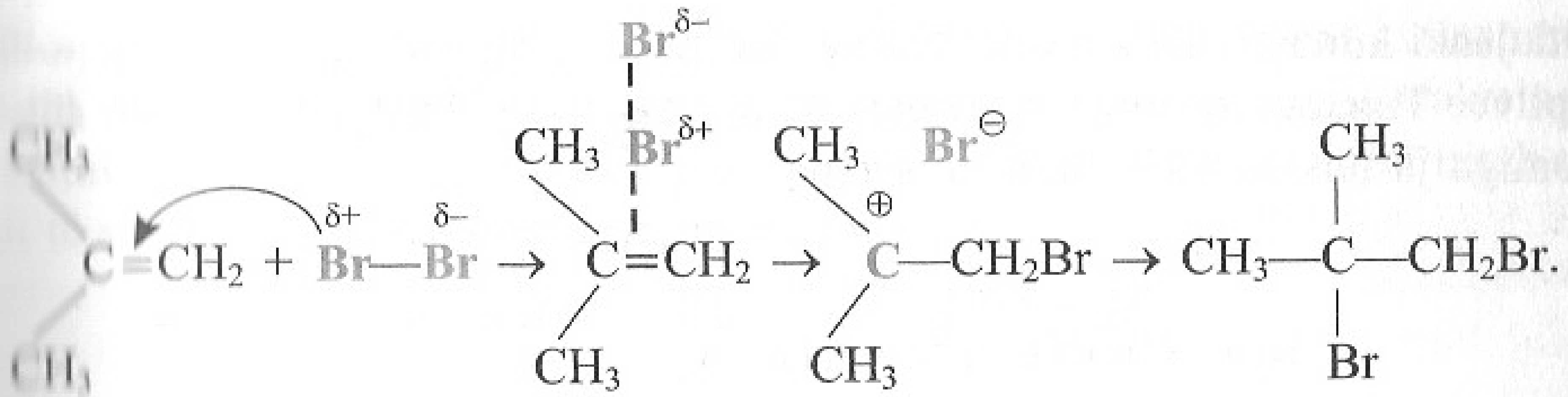
Erinevus on selles, et prooton ei ole siin katalüsaator, vaid reagendi osa. Üh nenud nukleofiilsustsentriga, tekitab prooton jällegi elektrofiili, karbokatiooni, mi lega seejärel ühineb reagendi nukleofiilne osa – kloriidioon, ja moodustab niivi halogenoalkaani. See reaktsioon ei ole pöörduv (**Miks?**). Tugevate aluste toimel küll võimalik halogeeniühenditest alkeene valmistada, kuid see reaktsioon on ve erinev.

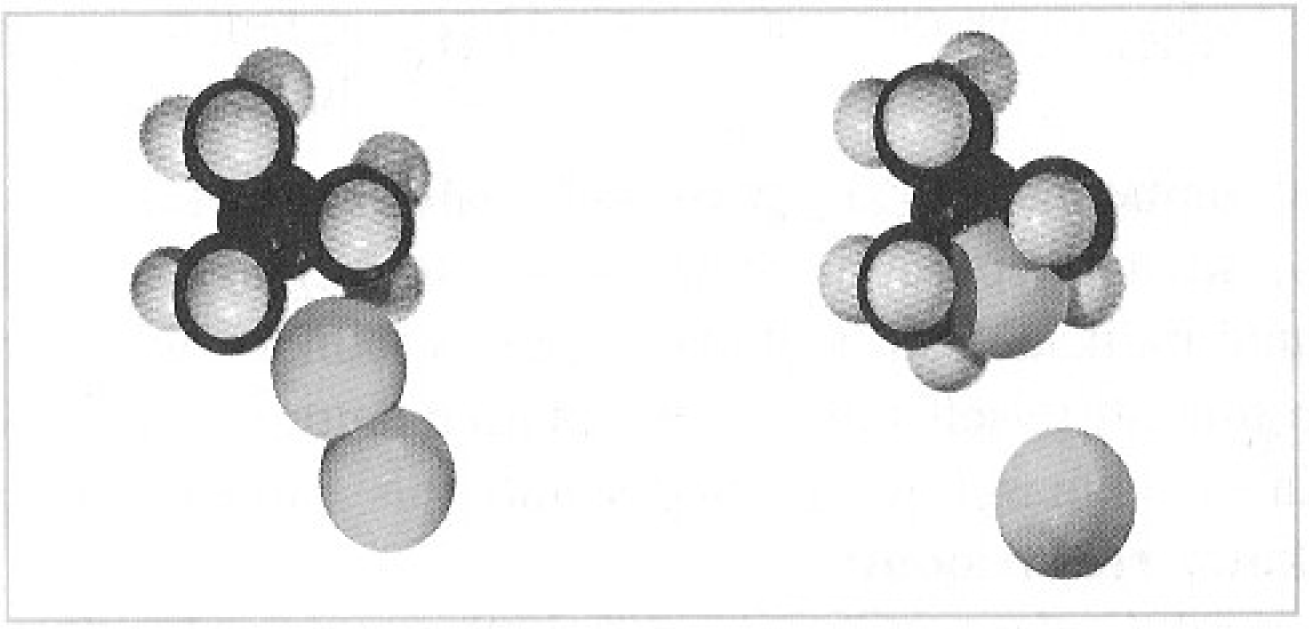
Alkeenid liituvad ka halogeenidega, eriti hästi broomi või joodiga.



Broomivee valastumist (broom reageerib täielikult ning värvus kaob) peetak küllastumatuse tunnusreaktsiooniks. Ei tohi siiski unustada, et broomiga reagee vad paljud ained, sealhulgas kõik redutseerijad, mida broom võib oksüdeerida.

Viimast reaktsiooni on hoopis raskem mõista kui eelmisi, pole ju halogee molekul iseenesest ei elektrofiil ega nukleofiil. Siiski, vees või mõnes muus pola ses lahustis halogeeni molekulid polariseeruvad (osalaengud eristuvad). Kui mol kuli elektrofiilsem ots läheneb nukleofiilsustsentrile, polariseerub halogee molekul veelgi, kuni lõpuks eraldub nukleofiilne halogeniidioon, mis ühineb elek rofiilsustsentriga nii, nagu eespool nägime.





Kahte viimast protsessi (halogeeni või vesinikhalogeniidi ühinemist) on kerge kirja panna, kuid märksa raskem sünteesiks (ühendite valmistamiseks) kasutada. Nimelt on süntees seda tulusam, mida täielikumalt lähteaine lõppsaaduseks muundatakse. Kui lähteaine kaob mitmesugustes kõrvalreaktsioonides, on sünteesi saagis väike ning vajalik lõppsaadus võib seetõttu osutuda väga kalliks. Ideaaljuhul läheneb saagis 100 %-le, kuid seda õnnestub saavutada väga harva.

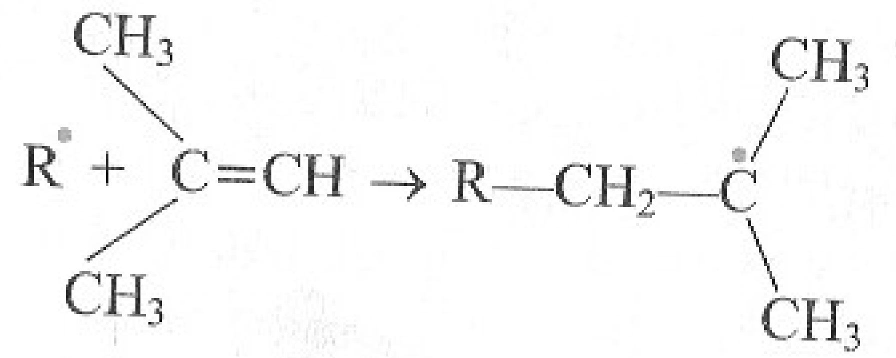
Vaadeldud reaktsioonid toimuvad veekeskkonnas, kus vee molekulid konkureerivad halogeniidioonidega nõnda, et halogenoalkaani kõrval tekib ka alkoholi ning dihalogenoalkaani kõrval halogenoalkoholi (halogeenhüdriini). Sünteesija peab kasutama teravmeelseid võtteid, et kõrvalreaktsioone maha suruda või valib mõne teise tee nende ainete saamiseks.

Kui olid küllalt tähelepanelik, märkasid muu hulgas, et kõigis eespool vaadeldud reaktsioonides elektrofiilne osake ühines selle süsiniku aatomiga kaksiksidemes, mille juures on vähem süsinikrühmi (rohkem vesinikke) ning nukleofiilne osake süsinikuga, mille juures rohkem süsiniku aatomeid. See polnud mitte juhus, vaid seaduspärasus, mida nimetatakse Markovnikovi reegliks.

Järeldame, et **alküülrühmad soodustavad elektrofiilsustsentri tekkimist.** Peale alküülrühmade avaldavad soodustavat mõju ka halogeeniaatomid ja fenüülrühmad (neid õpime hiljem).

Radikaale ei saa küll samastada elektrofiilidega, kuid teatud sarnasus neil siiski on, kuna radikaali valentsorbitaalil on üks elektron puudu ja ta püüab seda

puudujääki kuidagiviisi korvata. Nii võibki radikaal rünnata kaksiksideme π-elektronpilve. Tulemus on mõneti sarnane eelnevaga – radikaal seostub ühe süsiniaatomiga ja teisele tekib radikaaltsenter.

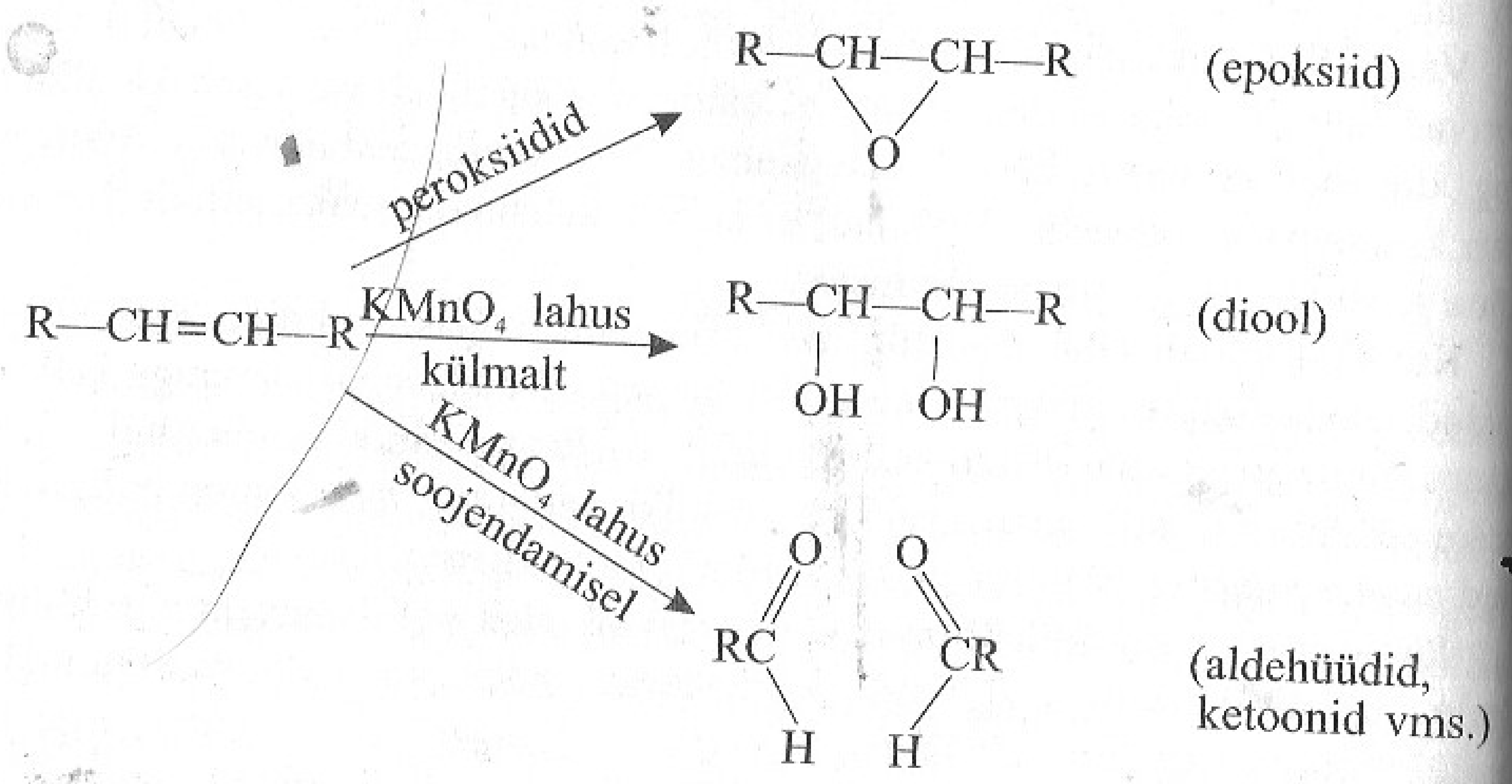


Ka radikaali ühinemise korral on uus radikaaltsenter eelistatum (püsivam) selle süsiniku juures, mis on seotud suurema arvu süsinikega (vrd. p. 2.7.).

Moodustunud radikaal võib käituda nagu üks radikaal ikka: ühineb teise radikaaliga, haarab mingilt teiselt molekulilt vesiniku aatomi või ühineb teise alkeeni molekuliga. Kahel viimasel juhul moodustub uus radikaal ning mäng jätkub. **Kirjuta kõik kolm reaktsiooni!**

On veel üks tähtis elektrofiil, mis võib küllastumata ühendiga liituda. See on hapnik. Tõsi küll, tegelikkuses pärineb hapnik mingist oksüdeerijast, kuid on ju oksüdeerijadki elektrofiilid. Need reaktsioonid on küllaltki keerulised ja tulemus sõltub sellest, kuidas reaktsiooni läbi viia.

NÄITEKS:



Arvuta süsiniku oksüdatsiooniastme muutus kõigis kolmes reaktsioonis!

Eespool käsitlesime peamiselt alkeene. Need on kõige olulisemad küllastumata ühendid. Ka alküünid on küllastumata ühendid ning vähemalt liitumisreaktsioonides käituvad nad sarnaselt alkeenidega. Erinevus on vaid selles, et algul liitub reagendi üks molekul ja moodustub asendatud alkeen:

$$R—C{\equiv}CH + HBr \rightarrow R—CBr{=}CH_2$$

Kui reagenti on võetud piisaval hulgal, reageerib saadus edasi nii nagu alkeenid ikka (meenuta Markovnikovi reeglit!).

$$R—CBr{=}CH_2 + HBr \rightarrow R—CBr_2—CH_3$$

ÜLESANDED

1. Võta kokku küllastumata ühendite reaktsioonid:
   - millise üldisema reaktsioonitüübi alla nad käivad?
   - millise osakese (tsentri) rünnakuga algavad kõik alkeenide reaktsioonid?
   - loetle ühendite tüüpe, mis reageerivad küllastumata ühenditega!
2. Kirjuta etüüni reaktsioon broomiga. Mitu mooli broomi kulub küllastunud ühendi moodustumiseks? Kirjuta reaktsioon ka vesinikbromiidi jaoks.
3. Selle õppetüki tekstis oli juttu vee molekulide konkureerimisest halogeniidioonidega. Kirjuta selliste kõrvalreaktsioonide võrrandid 2-metüülpropeeni kloorimisreaktsiooni ja hüdrokloorimisreaktsiooni (reakts. HCl-ga) puhuks. Nimeta kõrvalsaadused!
4. Selleks et tõsta dijodoühendi saagist, lisavad sünteesijad joodiga halogeenimisel suure hulga kaaliumjodiidi. Kuidas see võte toimib?
5. Millised saadused tekivad 2-hekseeni reageerimisel vesinikjodiidiga? Kõrvalreaktsioone pole vaja arvestada.
6. Millised saadused tekivad 2-heksüüni reageerimisel vesinikbromiidiga?
7. Arvuta süsinikühendite oksüdatsiooniastmed võrrandi mõlemal poolel:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2OH.$$

Kas hapniku sisestamine orgaanilise aine molekuli on alati oksüdeerimisprotsess?

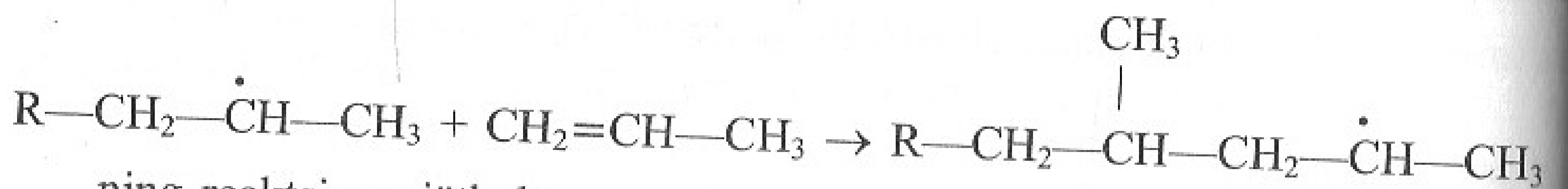
ÜLESANDED

6.4. ALKEENIDE POLÜMERISATSIOON

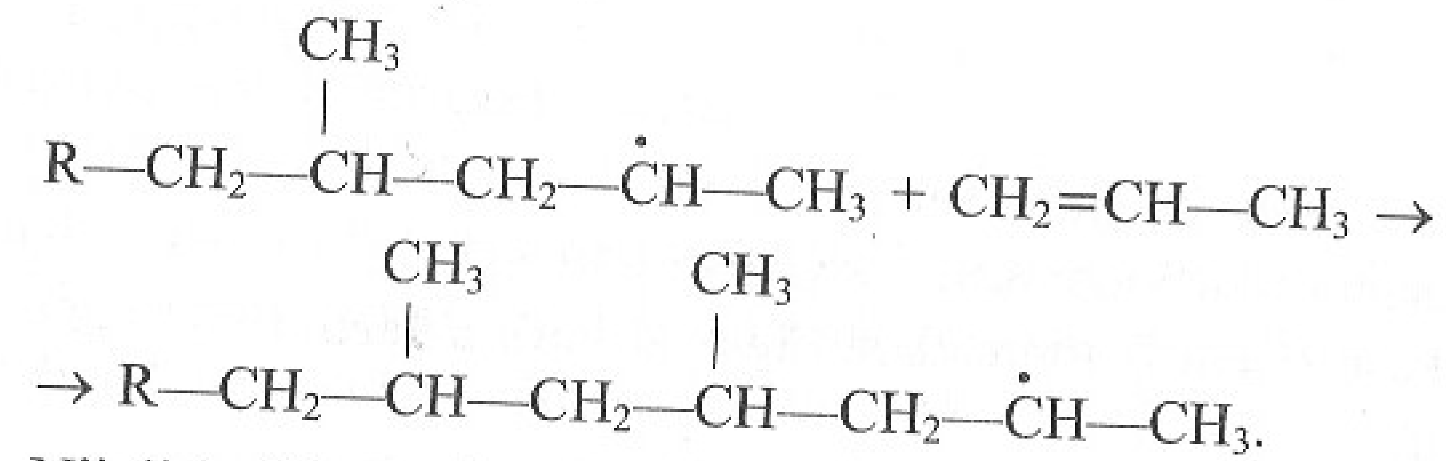
Eelmises õppetükis nägime, et radikaali ühinemisel alkeeniga tekib uus radik… näiteks propeeni korral

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_3.$$

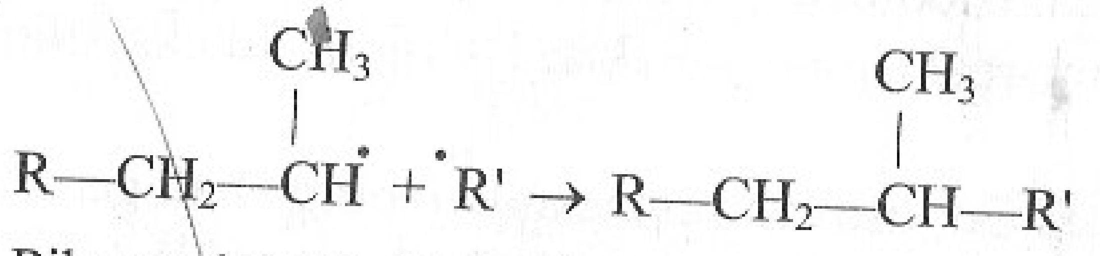
Moodustunud radikaal reageerib kindlasti mingil viisil edasi. Kui hoida p… peeni kontsentratsioon küllalt kõrge, siis ühineb radikaal teise propeeni molekul…



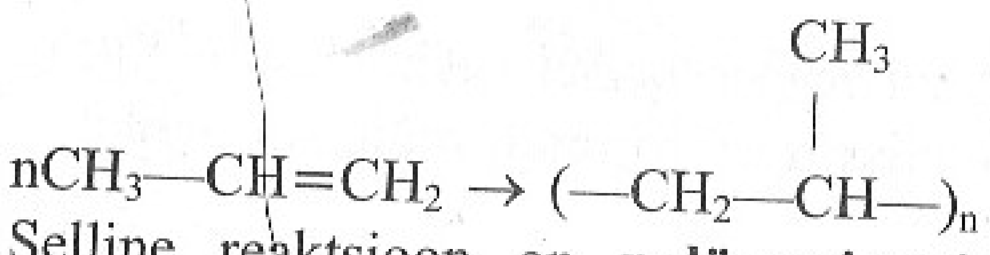
ning reaktsioon jätkub



Niiviisi võiks süsinikahel pikeneda lõpmatuseni. Tegelikult seda ei juhtu. V… rem või hiljem tabab kasvava ahela ots teist vaba radikaali, mis võib olla sam… mingi kasvava ahela ots, või napsab radikaaltsenter mingi kolmanda molekuli k… jest vesiniku aatomi. Nii või teisiti radikaaltsenter kaob ning ahela kasvamine p… tub.



Pika molekuli otstes olevate rühmade osa on suhteliselt väike, seepärast või… reaktsiooni ligikaudselt üles kirjutada nii:



Selline reaktsioon on **polümerisatsioonireaktsioon**, mille saaduseks o… polümeer. **Polümeer on ühend, mille molekul koosneb kovalentsete sidemete… seotud korduvatest struktuuriühikutest – elementaarlülidest** (kreeka keele… *polü* – palju, *meros* – osa). Tavaliselt nimetatakse polümeerideks aineid, mille ahe…

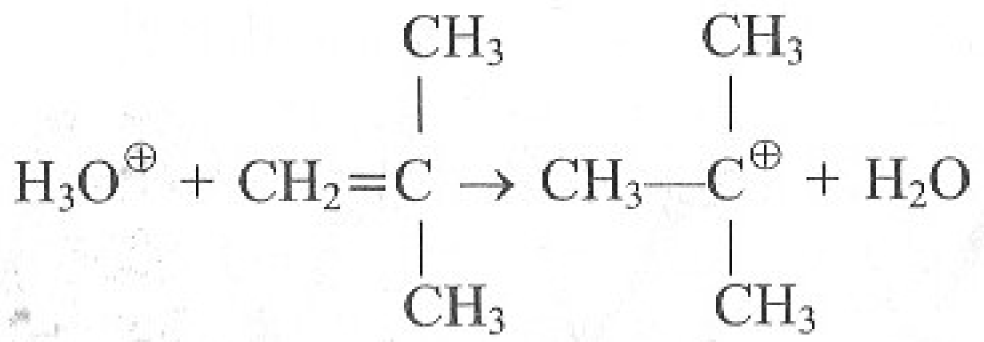
…b enam kui sajast elementaarlülist. Siis on sellise ühendi molaarmass üle 1000 ning võib ulatuda sadadesse tuhandetesse. Kui elementaarlülisid on vähe, …mõnekümneni, kasutatakse vahel nimetust *oligomeer* (kr. k. *oligos* – vähe-…). Viimases reaktsioonivõrrandis näitab tähis n elementaarlülide arvu ehk **polümerisatsiooniastet.**

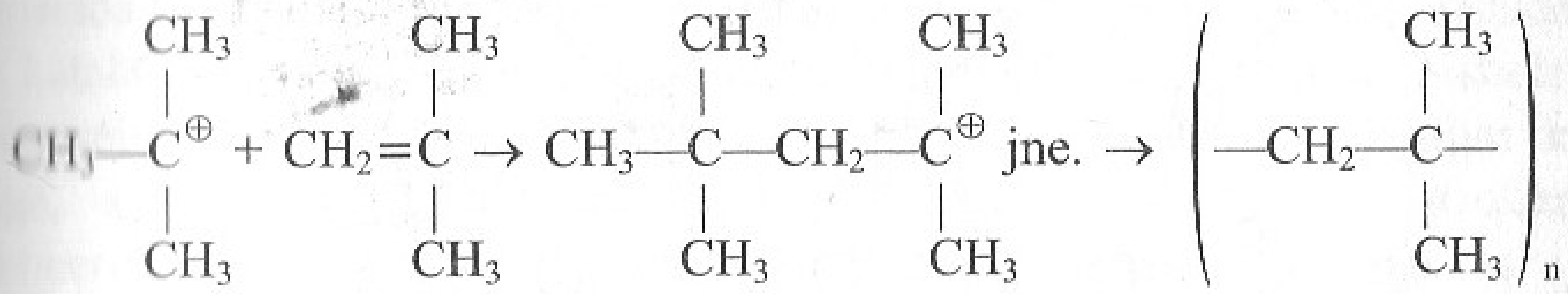
Polümerisatsiooniprotsessi saadus koosneb väga paljudest erineva ahelapikkuse polümeerimolekulidest ja sellise aine jaoks kasutatakse kesmise polümerisatsiooniastme mõistet. Keskmist polümerisatsiooniastet saab mõjutada reaktsioonitingimuste muutmisega ja sellest sõltuvad polümeerse aine omadused.

Polümeeri nimetus moodustatakse monomeeri (polümeeri lähteaine) nimest eesliitega *polü-*. Niiviisi on eespool vaadeldud polümeeri nimetus polüpropeen. Seda nimetust küll praktiliselt ei kasutata ning käibenimetus tuleneb propeeni varasemast nimetusest propüleen, seega siis *polüpropüleen*.

Polümerisatsiooniprotsessi tuleb alati initsieerida. Ülal vaadeldud juhul oli initsiaatoriks aine, mis kergesti laguneb radikaalideks (näiteks mingi peroksiid). Edasi kulges protsess radikaalide vahendusel. Sellist polümerisatsiooni nimetatakse **radikaaliliseks polümerisatsiooniks**.

Polümerisatsiooni saab initsieerida ka elektrofiilse osakesega, näiteks prootoniga, kasutades initsiaatoriks tugevat hapet.





Sellist polümerisatsiooni nimetatakse **iooniliseks polümerisatsiooniks**. Antud näites saadi *polüisobutüleen*.

Vaadeldud viisidel, kas radikaalilise või ioonilise polümerisatsiooni teel, valmistatakse mitmesuguseid polüalkeene (ehk polüalküleene ehk polüolefiine). Kõige raskem on polümeerida eteeni (etüleeni). Selleks kasutatakse rõhku 1000–3000 atm ning temperatuuri kuni 300 °C. Neil tingimustel on eteen vedelas olekus. Niiviisi moodustub nn. kõrgrõhu-polüetüleen molaarmassiga 20 000–40 000. Seda

kasutatakse väga suurtes kogustes kile, torude, elektriisolatsioonimaterjalide ja valmistamiseks.

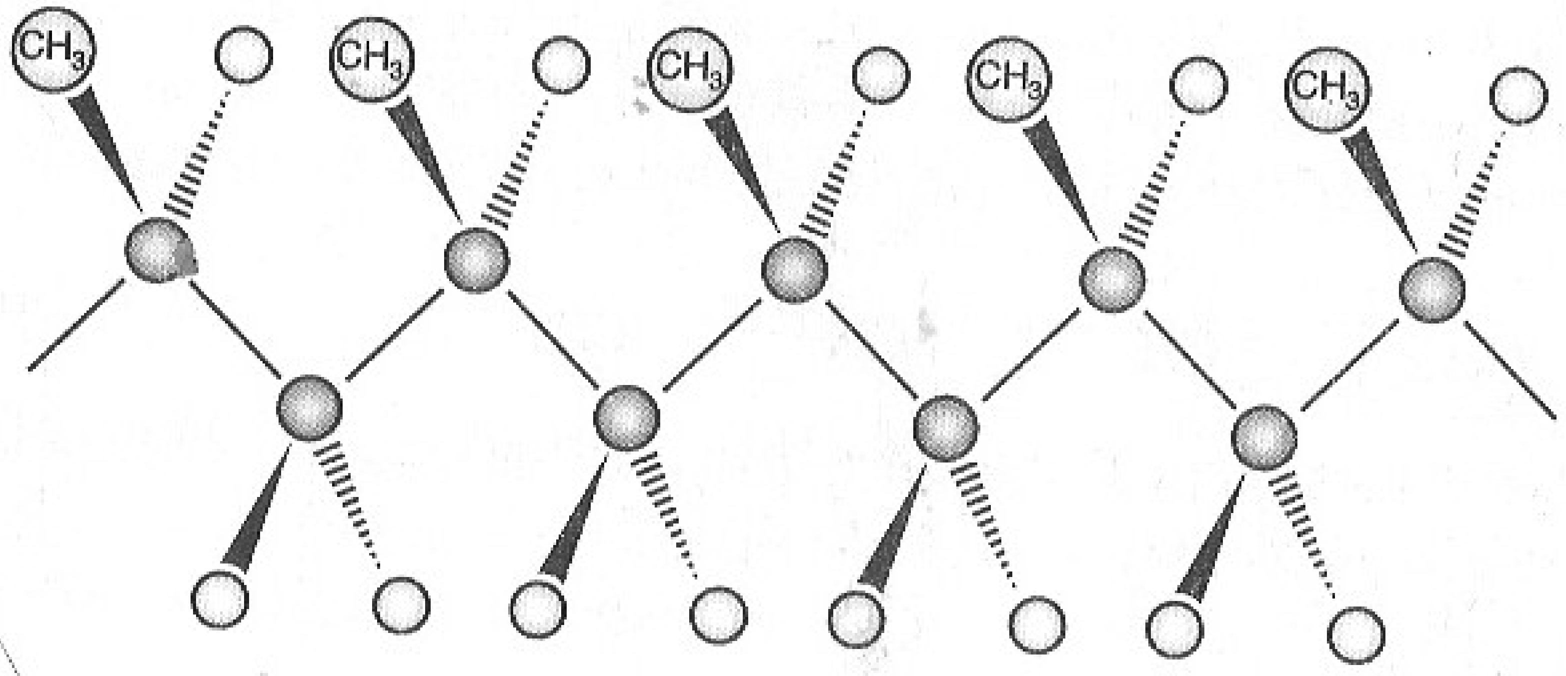
Kõrgrõhu-polüetüleenil on mõningaid tehnilisi puudusi, mida põhjustab ah hargnemine. Külgahelad vähendavad polümeerse materjali tihedust ning teevad pehmemaks.

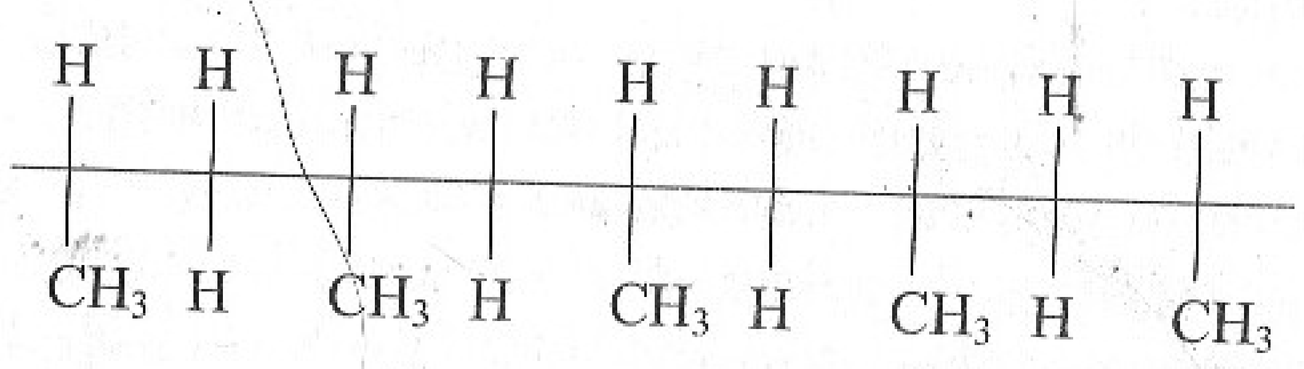
Paremate tehniliste omadustega polüetüleeni saadakse väga pehmetes tingimus **Ziegleri-Natta katalüsaatorite** abil. Saksa insener Karl Ziegler ning itaalia teadl Giulio Natta võtsid aastail 1953–1955 tööstuslikult kasutusele katalüsaatorid, mis ke likult kujutavad endast metallorgaanilise ühendi ja d-metalli kloriidi kompleksi, vä sageli kasutatakse trietüülalumiiniumit ja $TiCl_4$. Ziegleri-Natta katalüsaatorite kasu selevõtt polümeeride tööstuses oli tõeline tehniline revolutsioon. Seda tunnust Nobeli preemia andmisega K. Zieglerile ja G. Nattale 1963. a.

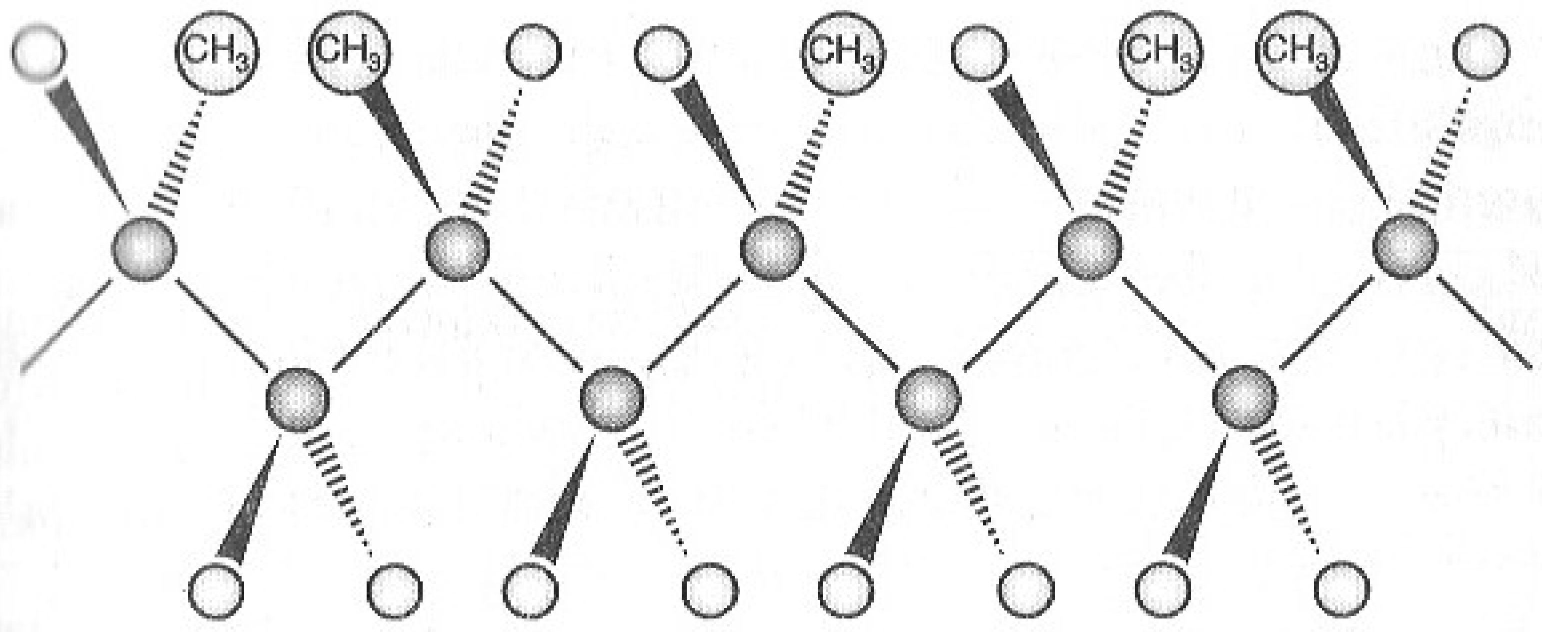
Protsess viiakse läbi 2–4 atm juures ning temperatuuril 50–75 °C. Saadava m dalrõhu-polüetüleeni molaarmass on 100 000 kuni 1000 000, tihedus suurem ni paljude teiste tehniliste omaduste poolest ületab see kõrgrõhupolüetüleeni.

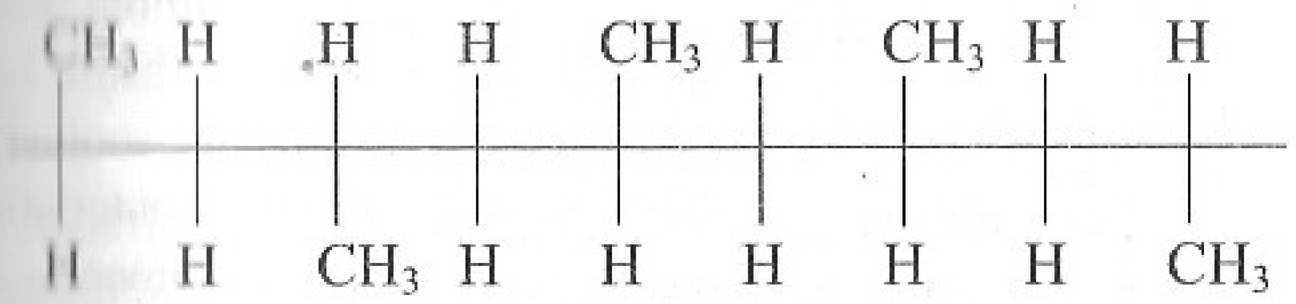
Veelgi erinevamad on kõrgrõhu- ja madalrõhu- (Ziegleri-Natta) *polüpropüle ni* omadused. Siin tulevad ilmsiks nende ainete ruumilise ehituse erinevused.

Võrdleme kahe erineva polüpropüleeni ahelalõike ning nende lõikude projek sioone paberi tasandil:









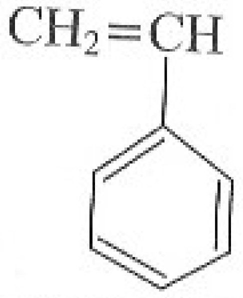
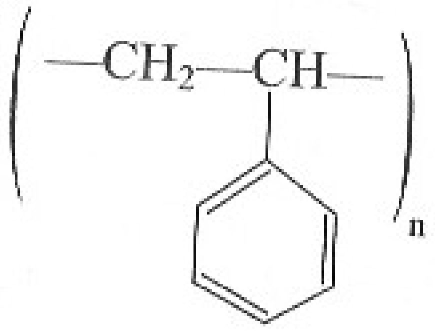
Näeme, et esimesel juhul paiknevad metüülrühmad korrapäraselt, kindlas rütmis. Sellist polümeeri nimetatakse **isotaktiliseks**. Teise polümeeri metüülrühmad paiknevad nii kuidas juhtub, korrapäratult. Sellist polümeeri nimetatakse **ataktiliseks**. On võimalikud ka vahepealsed juhtumid, kus asendusrühmad paiknevad küll mingi korrapäraga, kuid mitte nii ühtlaselt kui isotaktilises polümeeris. Polümeeriahela **taktilisus** määrab aine mitmeid omadusi. Isotaktilised polümeerid on tehniliselt kõrgelt hinnatud. Ziegleri-Natta katalüsaatorite kasutuselevõtt tegi võimalikuks valmistada korrapärase ruumilise ehitusega polümeere. Veel enamgi, koostades sobiva katalüsaatori ning valides õiged reaktsioonitingimused, võib valmistada mitmesuguseid polümeere (mitte ainult polüpropüleeni) etteantud ruumilise korrapäraga, s.t. teatud piirides etteantud omadustega. Korrapärase struktuuriga polümeeridel on kõrgem sulamistemperatuur ning märksa suurem tugevus.

Lisaks eespool käsitletud polümeeridele kasutatakse tehnikas veel mitmeid teisi polüalkeene, kõige enam just asendatud polüetüleene, mille monomeerideks on eteeni asendusderivaadid. Kõige olulisemad neist on toodud järgmises tabelis.

6

TÄHTSAMAD ASENDATUD

Tähtsamad asendatud polüetüleenid

Monomeer	Polümeer	Polümeeri nimetusi	Kasutusalasid
vinüülkloriid $CH_2{=}CH{-}Cl$	$(-CH_2-CH(Cl)-)_n$	polüvinüülkloriid (PVC)	Elektrijuhtmete isolatsioon, torud, vihmamantlid, kunstnahk.
stüreen (stürool) 		polüstürool	Valatud tarbeesemed (kammid, mänguasjad, harjad), raadiote, kellade jms. kastid, heliplaadid, soojusisolatsioonimaterjalid (vahtpolümeer).
tetrafluoroetüleen $CF_2{=}CF_2$	$(-CF_2-CF_2)_n$	tefloon	Keemiliselt erakordselt püsiv materjal. Eriotstarbelised torud, kraanid. Köögiriistade kattekihid.
metüülmetakrülaat $CH_2{=}C(CH_3){-}COOCH_3$	$(-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-)_n$	polümetüülmetakrülaat, pleksiklaas	Suhteliselt elastne klaasiasendaja: lennukiklaas, prilliklaasid, läätsed.
akrüülnitriil $CH_2{=}CH{-}CN$	$(-CH_2-CH(CN)-)_n$	polüakrüülnitriil, orloon	Kiudained soojade riideesemete ja vaipade valmistamiseks.

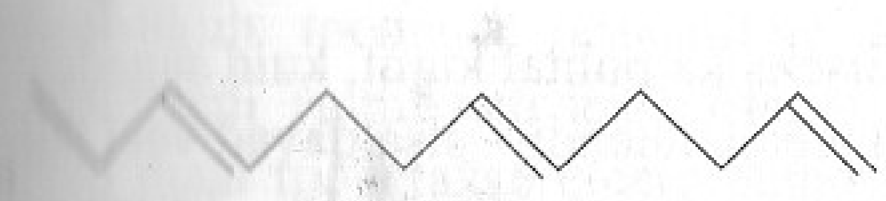
Seni vaadeldud polümeere valmistatakse ühe teatud monomeeri polümerisatsiooni teel. Selliseid polümeere nimetatakse homopolümeerideks. Polümeerida võib ka mitme erineva monomeeri segu. Siis saadakse **kopolümeerid**. Kopolümeeri ahelas paiknevad vaheldumisi erinevad lülid sellises arvulises vahekorras, nagu

neid polümerisatsiooniks võeti. Tuntakse ja kasutatakse väga suurt hulka kopolümeere, näiteks etüleen-propüleen-, stüreen-akrüülnitriil-, akrüülnitriil-butadieen-stüreen- jpt. kopolümeere. Kopolümeeride kasutuselevõtmine võimaldas veelgi enam varieerida polümeeride omadusi ning laiendada nende kasutusalasid.

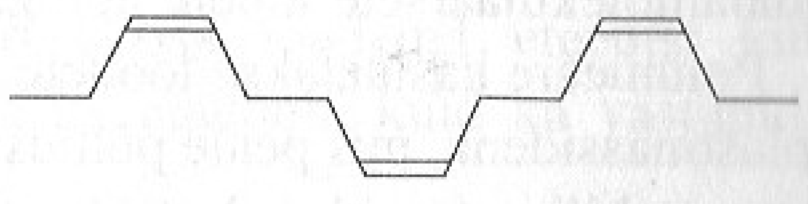
Ka **alkadieenid** polümeeruvad ning nende polümeere toodetakse väga suurtes kogustes. Pane tähele 1,3-alkadieenide iseärasust! Kaks kaksiksidet 1,3-alkadieenis käitub teatud tervikuna. Vaatleme seda 1,3-butadieeni näitel:

$$R^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\bullet}$$
$$R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\bullet} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}\ CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\bullet} \text{ jne.}$$
$$\rightarrow (CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n$$

Moodustus küllastumata süsivesinikahel. Niisuguse ahelaga on looduslikud ja tehiskautšukid. Selliste ainete monomeeriks on 1,3-dieen. Nagu polüalkeenide korralgi, on polüdieenide struktuuri korrapärasus väga oluline. Butadieeni radikaalpolümerisatsiooni korral tekib ebaregulaarne struktuur. Ziegleri-Natta katalüsaatoritega saadakse regulaarne *cis*-polübutadieen. Võrdluseks kujutame ka trans-polübutadieeni



trans-polübutadieen



cis-polübutadieen

Loodusliku kautšuki monomeeriks on isopreen (2-metüül-1,3-butadieen)

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2.$$

Looduslik kautšuk on *cis*-polüisopreen, mis sisaldub heveapuu mahlas (lateksis). Looduses leidub ka trans-polüisopreeni, mida nimetatakse gutapertšiks, kuid selle tehnilised omadused jäävad kautšukile alla. Ziegleri-Natta katalüsaatoritega on võimalik valmistada niisama head kautšukit kui seda teeb heveapuu, kuid isopreen on kallis. Kuna loodusliku kautšuki tootmise võimalused katavad vaid osa vajadustest, on ammu otsitud selle asendajaid. Esimesed katsetused tehti 1920–30-ndatel aastatel butadieeni polümeerimisega, kuid saadud materjali omadused ei

6

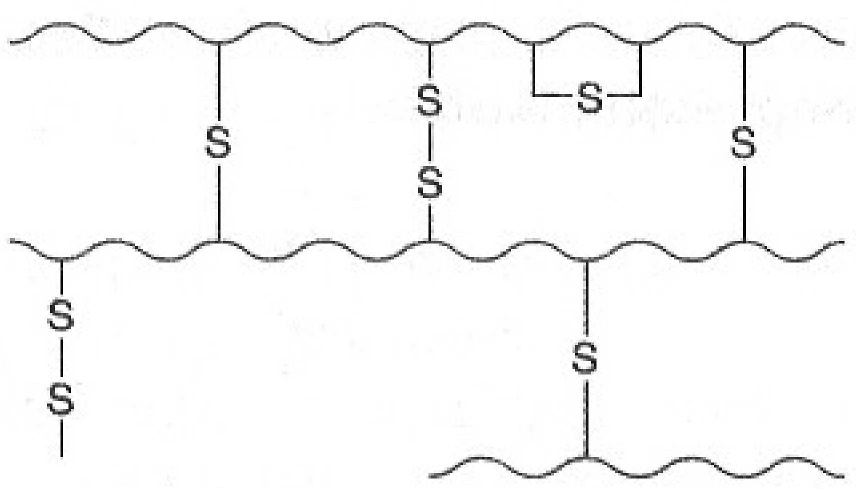
olnud kuigi head. Tänapäeva keemiatööstuses kasutatakse peale polübutadie veel polükloropreeni (monomeer-kloropreen $CH_2=CCl—CH=CH_2$) ning eriti su tes hulkades stüreen-butadieen-kopolümeeri. Eriotstarveteks toodetakse nt. akrü nitriil-butadieen-kopolümeeri jt. kalleid, kuid spetsiaalsete omadustega materja

Polümeeride keemia arengulugu on teadusajaloo õpetlik osa. Polümeersed lo duslikud materjalid (lateks jpt.) olid tuntud juba möödunud sajandil, kuid nen struktuuri kindlakstegemine polnud tol ajal mõeldav. Meie praegused füüsikalis meetodid ilmusid peamiselt pärast Teist maailmasõda ning paljud neist alles vi mastel aastakümnetel. Teiselt poolt, näiteks kautšuki kuumutamisel saadi mon meerne isopreen. Nõnda kinnistus ettekujutus, et polümeerid (see mõiste on pä juba J. Berzeliuselt 1833. aastast) koosnevad füüsikaliselt assotsieerunud rühm dest või monomeeridest. Et polümeerid koosneksid kovalentsete sidemetega ühe datud monomeeridest, veel vähem asjaolu, et polümeeride molekulid võiks omada gigantseid mõõtmeid, ei mahtunud enamiku keemikute pähe isegi pära seda, kui Hermann Staudinger (1881–1965, Nobeli preemia 1953. a.) 1920. aasta tõestas selliste molekulide olemasolu. Ettekujutus polümeeridest sai kindlalt pai juba 1930. aastaks, kuid ei leidnud sugugi üldist omaksvõttu. Isegi vaatamata W.C Carothersi (1896–1937) hiilgavale tööle USA-s, mille tulemusena 1940.a. ilmu maailmaturule nailon, leidus veel 1940. aastatel teadlasi, kes pidasid polümee madalamolekulaarsete ainete agregaatideks.

Polümeere kasutatakse toodete valmistamiseks ka puhtal kujul, kuid sagedam ni plastmassidena, mis peale põhiosise – polümeerse ühendi – sisaldavad veel täit ainet, stabilisaatoreid, plastifikaatoreid, värvaineid jpt. lisandeid. Täiteaine kasutatakse polümeeri kulu vähendamiseks ning materjali omaduste kujundam seks. Täiteaineteks võivad olla peenestatud kvarts, kaoliin, klaaskiud, tekstiilmate jalid jms. Stabilisaatoreid lisatakse plastmassi valgus- ja kuumuskindlus suurendamiseks ning kaitseks oksüdeerumise eest. Plastifikaatorid vähendava plastmassi rabedust, muutes kile painduvaks ja volditavaks. Nii stabilisaatorid ku ka plastifikaatorid on enamasti madalamolekulaarsed ained, mis näiteks plastmass nõu korral võivad difundeeruda nõus hoitavasse vedelikku. Kuna suur osa neist ai netest pole tervisele sugugi ohutud, tuleb toiduainete pakkimise ja säilitami korral alati veenduda, kas antud plastmassnõu on ikka selleks ette nähtud.

Kummit ei käsitleta alati plastmassina, kuid kummid sisaldavad sarnaseid li sandeid, mida plastmassidki. Kummisegu valmistamisel on iseärasuseks, et lähte polümeeriks olev looduslik või tehiskautšuk vulkaniseeritakse. Vulkaniseerimis ühendatakse pikad lineaarsed polümeeriahelad mõne aatomi pikkuste sillakestega omavahel kokku ruumiliseks struktuuriks. See annab materjalile paremad mehaani-

lised omadused ja suurema vastupidavuse nii kulumisel kui ka mitmesuguste reagentide ja lahustite suhtes. Enamasti kasutatakse vulkaniseerimisel väävliühendeid ja siis kulgeb sisuliselt ahelate kokkuoksüdeerimine:

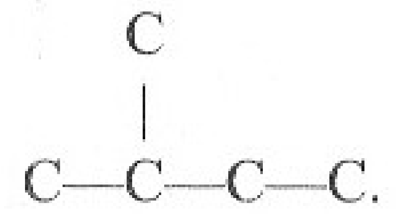


6.5 KÜLLASTUMATA ÜHENDITE ESINDAJAID

Eteen ehk **etüleen** $CH_2=CH_2$ on värvusetu, nõrga meeldiva lõhna ja narkootilise toimega gaas. Eteeni saadakse nafta töötlemisel ja ta on kõige suuremas koguses tööstuslikult toodetav orgaaniline aine. Suurem osa toodetud eteenist kulub polüetüleeni valmistamiseks. Eteenist saadakse ka etanooli, kuid ka vastupidi – mõnel maal toodetakse eteeni etanoolist.

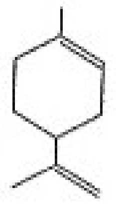
Propeen, buteen, butadieen on samuti nafta töötlemise saadused. **Etüün** ehk **atsetüleen**, $CH\equiv CH$ on meeldiva lõhnaga narkootiliste omadustega värvusetu gaas. Keemiatööstuses on atsetüleen väga oluline lähteaine paljude saaduste valmistamisel. Igapäevaelus tunneme atsetüleeni kui gaaskeevitajate töövahendit. Hapnikuga segatuna põledes annab ta väga kõrge temperatuuriga leegi, mida kasutataksegi gaaskeevituseks. Etüüni segu õhu või hapnikuga on väga plahvatusohtlik.

Terpeenid on lahtise süsinikahelaga või tsüklilised alkeenid, mis sisaldavad 10, 15, 20, üldse 5n süsiniku aatomit. Terpeenid on looduslikud ühendid, neid leidub väga erinevates organismides, eriti taimedes ja paljudel neist on meeldiv lõhn. Terpeeni molekuli annab jagada nn. *isopreeniühikuteks*, erilisteks viiesüsinikulisteks lülideks:

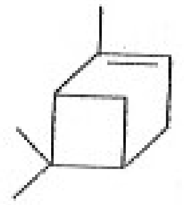


See pole mitte juhus, vaid tingitud sellest, et ka üksteisele väga kaugetes orga[...] mides kulgeb terpeenide süntees ühe ja sama skeemi alusel – algul pannakse ko[...] isopreeniühikule vastavad molekulid (viis süsinikku) ja seejärel ühendatakse n[...] omavahel mitmesugusteks vajalikeks struktuurideks. **Proovi jaotada allpool t[...] dud ainete molekulid isopreeniühikuteks!**

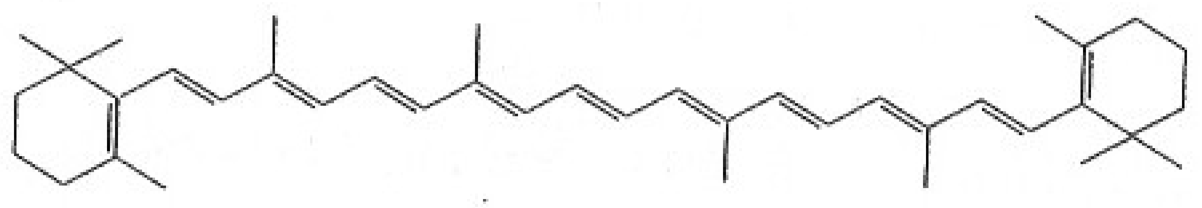
Limoneen (sidruni koores):



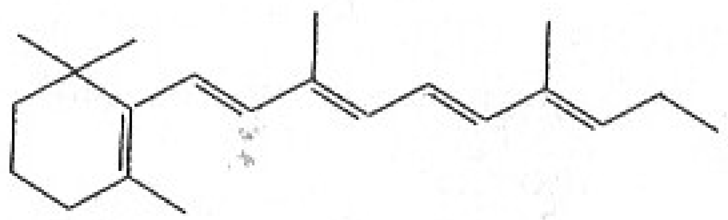
Pineen (okaspuuvaigus ja sellest destilleeritud tärpentinis):



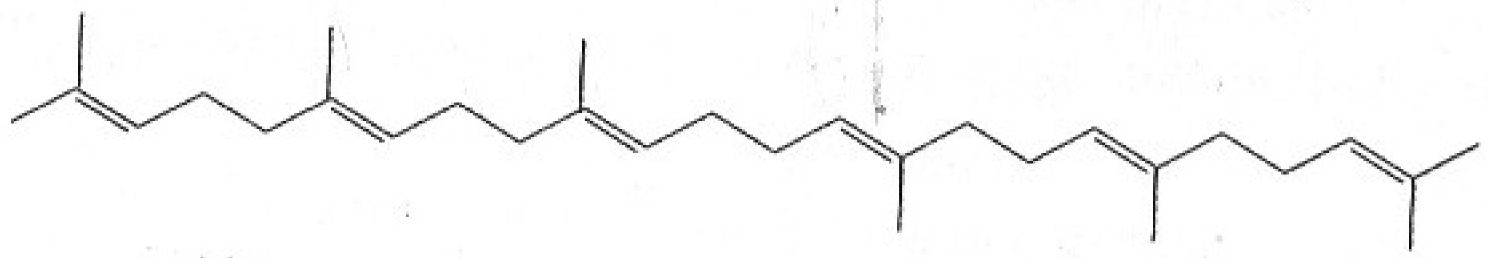
Karoteen (porgandi värvaine):



Karoteenisarnaseid terpeene nimetatakse karotenoidideks. Nende hulka kuulub [...] tomati värvaine lükopeen. Karoteenist moodustub organismis A-vitamiin (re[...] nool):



Pane tähele, et karoteeni molekul sisaldab väga pikka üksteisega seotud ka[...] siksidemete ahelat. Sellised struktuuriühikud neelavad teatud lainepikkusega [...] nähtavast valgusest ning on seepärast meie jaoks värvilised. A-vitamiin ei ole vä[...] viline, sest tema kaksiksidemete ahel on selleks liiga lühike. Naturaalne kautšuk o[...] samuti terpeen ning sisaldab ka suurt hulka kaksiksidemeid, kuid need on ükste[...] sest lahutatud, seepärast on kautšuk värvusetu. Värvusetu on ka hai- ja vaalarasv[...] sisalduv skvaleen.



ÜLESANDED

1. Mis on polümeer, polümerisatsiooniaste, polümeeri ruumiline korrastatus?
2. Milles seisneb radikaalilise ja ioonilise polümerisatsiooni erinevus?
3. Kujuta graafiliselt regulaarsed *cis*- ja *trans*-polüisopreenid (looduslikud struktuurid).
4. Kirjuta vinüülkloriidi polümerisatsioonireaktsioon.
5. Kujuta stüreen-akrüülnitriil-kopolümeer.
6. Vaatle polüpropüleeni struktuuri ja tee järeldused tema keemiliste omaduste kohta (millisesse aineklassi ta kuulub?). Milliste ainetega võiks ta reageerida ja mil viisil?
7. Vaatle polüisopreeni struktuuri ja tee järeldused tema keemiliste omaduste kohta. Milliste ainetega võiks ta reageerida?
8. Tüüpiline tehnoloogiline eeskiri stüreen-butadieen-kopolümeeri valmistamiseks näeb ette butadieeni 75 kaaluosa (massiosa), stüreeni 25 k.o., reaktsioonikeskkonnaks vett 180 k.o. ja veel terve rea lisandeid väiksemas hulgas. Arvuta, millisele ligilähedasele ühikute suhtele see segu vastab ning kujuta kopolümeeri elementaarlüli.

7 KARBONÜÜLÜHENDID

7.1. POLAARNE KAKSIKSIDE

Karbonüülühenditeks nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad **karbonüülrühma**

```
\
 C=O
/
```

Karbonüülrühm on funktsionaalrühm, teda nimetatakse ka oksorühmaks. Kui karbonüülrühm on seotud ühe vesiniku- ja ühe süsiniku aatomiga, nimetatakse niisugust rühma **aldehüüdrühmaks**

```
     O
    //
R—C
    \
     H
```

ja seda rühma sisaldavaid aineid **aldehüüdideks**. Kõige lihtsamas aldehüüdis, metanaalis on karbonüülrühm seotud ainult kahe vesinikuga.

```
     O
    //
H—C
    \
     H
```

Kui karbonüülrühm on seotud kahe süsiniku aatomiga, nimetatakse niisugust rühma **ketorühmaks**

```
    O
    ||
R—C—R
```

ja selliseid aineid **ketoonideks.**

Aldehüüdid ja ketoonid on **karbonüülühendid**. Karbonüülrühma tõttu on neil sarnased keemilised omadused.

Karbonüülrühmas on süsinik ja hapnik seotud kaksiksidemega. Selles mõttes on karbonüülühendid sarnased alkeenidega. Tõepoolest, nii süsinik kui hapnik on sp² valentsolekus, s.o. tasandilised. Nagu alkeenidele, on ka karbonüülühendile iseloomulikud ühinemisreaktsioonid.

Karbonüülrühma iseärasus seisneb selles, et hapnik ja süsinik on väga erineva elektronegatiivsusega. Seepärast hoiab hapnik elektrontiheduse enda poolel ning see kaksikside on polaarne

```
\δ+  δ−
 C=O.
/
```

Siit järeldub, et **karbonüülrühma hapnikul asub nukleofiilsustsenter ning süsinikul elektrofiilsustsenter**. Sellest asjaolust tulenevadki karbonüülühendite keemilised omadused. Kuigi aldehüüdide ja ketoonide ühisnimetuseks on oksoühendid või karbonüülühendid, moodustatakse nende nimetused erinevalt.

Aldehüüdide tunnuseks on liide *-aal*, mis lisatakse tüviühendi nimetusele

CH_3CH_2CHO - propan*aal*

Pane tähele, et **tüviühendi ahelasse on arvatud ka aldehüüdrühma süsinik** ja seda tuleb peale tüviühendi nimetuse määramise arvestada ka ahela süsinike nummerdamise juures:

```
 4    3    2     1
CH3CHCH2CHO      3-klorobutanaal
      |
      Cl
```

Paljudel aldehüüdidel on käibel nende triviaalnimetused.

Ketooni tunnuseks on liide *-oon*

$CH_3COCH_2CH_3$	2-butan*oon*
$CH_2{=}CH—CH_2—CO—CH_3$	4-penteen-2-*oon*.

Ka ketoonide puhul kasutatakse mitmeid triviaalnimetusi. Peale selle võib ketooni nimetada ka funktsionaalnomenklatuuri järgi, loetledes süsivesinikradikaalid ja lisades liite *ketoon.*

$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	metüülpropüülketoon	(2-pentanoon)
$CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_3$	dipropüülketoon	(4-heptanoon)

7.2. KARBONÜÜLÜHENDITE OMADUSED

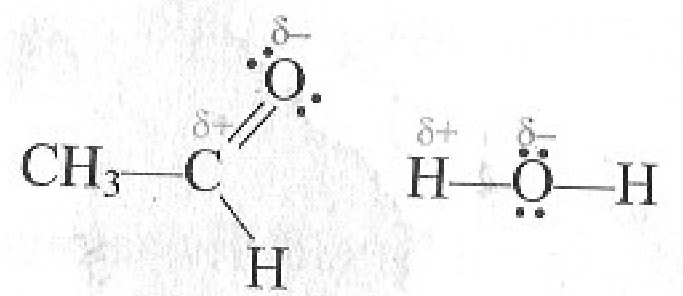
Nagu eespool öeldud, tulenevad karbonüülühendite keemilised omadused sellest, et karbonüülrühma hapnikul asub nukleofiilsustsenter ning süsinikul elektrofiilsustsenter.

Nende tsentrite osalaengud ei ole just väga suured. Karbonüülrühma hapnik on väga nõrk aluselisustsenter. Aldehüüdid ja ketoonid on veelgi nõrgemad alused kui näiteks eetrid ning seepärast peaaegu ei moodustagi vesiniksidemeid. Süsiniku elektrofiilsus on samuti võrdlemisi madal. Ometigi määrab selline laengujaotus reaktsioonide võimalikkuse ja nende kulgemise suuna.

Polaarsed ühendid, mis võivad dissotsieeruda elektrofiiliks ja nukleofiiliks, ründavad karbonüülrühma enamasti sel viisil, et nukleofiilsustsenter ühineb karbonüülrühma elektrofiilsustsentriga – süsinikuga. Selle tulemusena polariseeruvad mõlemad molekulid sedavõrd, et neis tekivad tugevad elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrid, mis paarikaupa ühinevad. Lõpptulemuseks on liitumisreaktsioon, mõneti sarnane alkeenide reaktsioonidega.

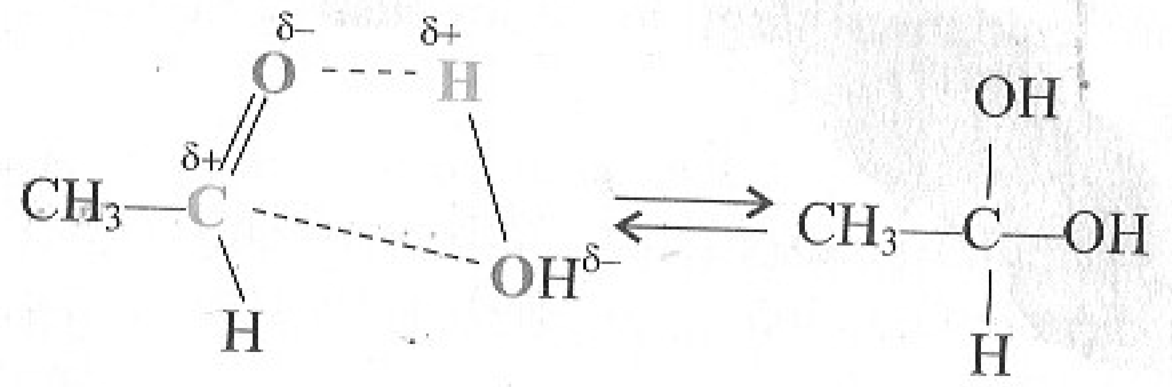
Karbonüülrühma võivad rünnata väga mitmesugused polaarsed ühendid. Mitte alati ei järgne sellele reaktsiooni. Reaktsiooni toimumist täheldame vaid sel juhul, kui tekivad stabiilsed saadused, mis ei lagune kohe tagasi lähteaineteks.

Vaatleme alustuseks võimalikult lihtsat näidet, vee liitumist karbonüülühendiga. Märgime mõlemas ühendis osalaengud (elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrid).



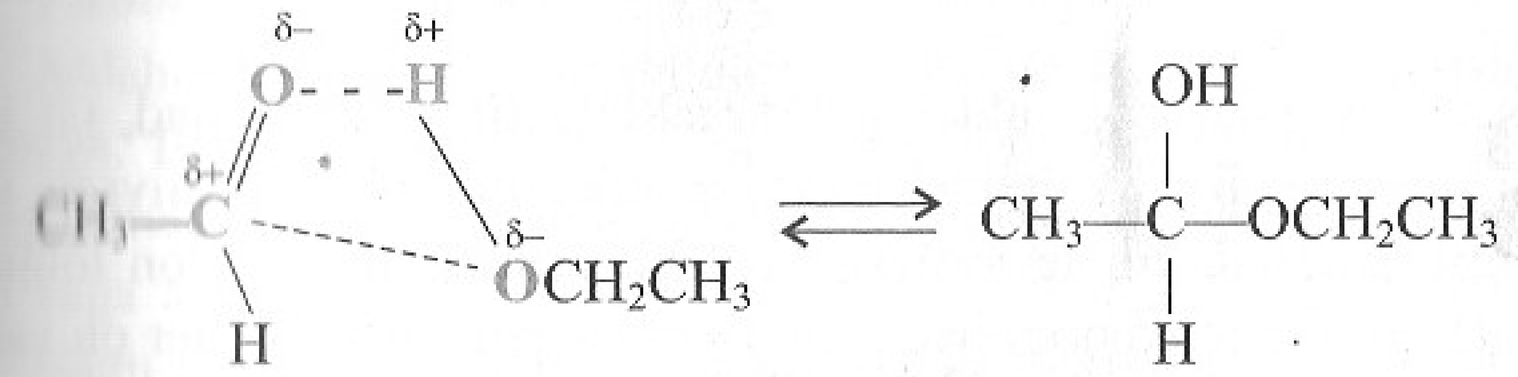
Vee nukleofiilsustsenter ründab aldehüüdi elektrofiilsustsentrit ning nende vahel moodustub kovalentne side.

Elektrofiilne prooton rändab karbonüülse hapniku (nukleofiilsustsentri) juurde. Kuigi reaktsioon kulgeb tegelikult veidi keerulisemalt, saame lõpptulemuse järgmise lihtsa skeemi järgi:



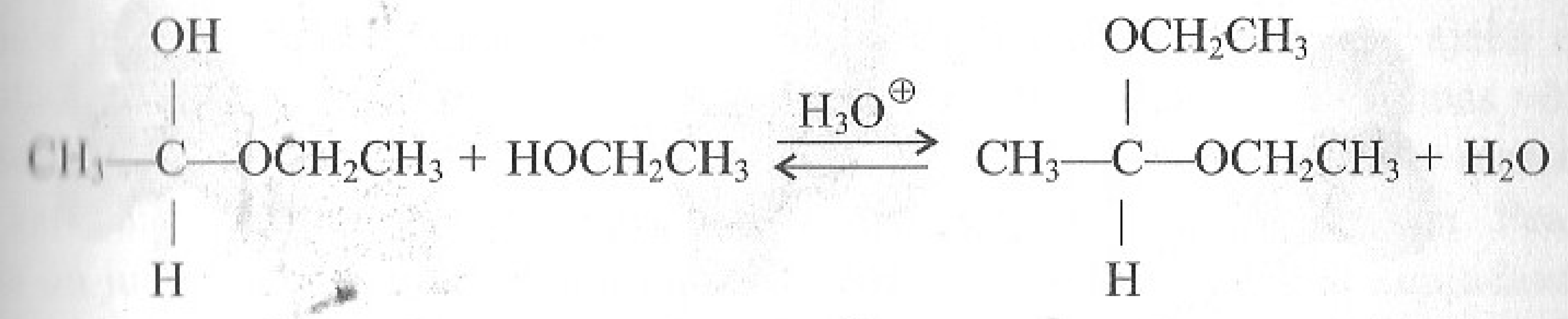
Tekkis aldehüüdi hüdraat. Sel lihtsal näidisreaktsioonil ei ole praktilist tähtsust, sest tema tasakaal on väga tugevasti vasakule nihutatud. Siinkohal tasub meeles pidada selle reaktsiooni kulgemine paremalt vasakule. Nimelt võivad dioolid hüdroksüülrühmadega ühe ja sama süsiniku juures (1,1-dioolid) tekkida mitmesugustes reaktsioonides, näiteks alkoholi oksüdeerumisel või 1,1-dihalogeniidist nukleofiilse asenduse teel. Sellist alkoholi aga eraldada ei õnnestu, sest ta laguneb kohe ja pea täielikult aldehüüdiks (või ketooniks) ja veeks.

Täiesti analoogiline, kuid tulemusrikkam reaktsioon toimub karbonüülühendi ja alkoholi vahel.



Moodustunud liitumissaadust nimetatakse **poolatsetaaliks**. Pane tähele, et endine karbonüülne hapnik asub nüüd poolatsetaali hüdroksüülrühmas. Alkoholi alkoksiidrühm (nukleofiil) ühineb karbonüülse süsinikuga (elektrofiiliga).

Kui alkoholi on võetud liias ning katalüsaatoriks on lisatud hapet, reageerib poolatsetaal kiiresti teise alkoholi molekuliga, andes **atsetaali.**



See reaktsioon on analoogiline kahe alkoholi reageerimisega sel viisil, et moodustub eeter ja vesi. Kui üks alkoholidest on poolatsetaal, kulgeb reaktsioon kergesti. Atsetaali võime käsitleda kui dieetrit, aga võrreldes tavaliste eetritega on ta vähem püsiv ning vee liiaga ning happe juuresolekul **atsetaal hüdrolüüsub** (laguneb vee toimel) suhteliselt kergesti tagasi **alkoholiks ning poolatsetaaliks** (atsetaali moodustumise pöördreaktsioon). Ka ketoonidest tekivad poolatsetaalid ning atsetaalid, kuid mitte nii ladusasti.

Süsiniku oksüdatsiooniaste aldehüüdrühmas on +I. See näitab, et karbonüülühendid võivad nii redutseeruda kui ka oksüdeeruda. Redutseerumisel moodustuvad alkoholid. Alkoholide ettevaatliku oksüdeerimise teel on aga võimalik

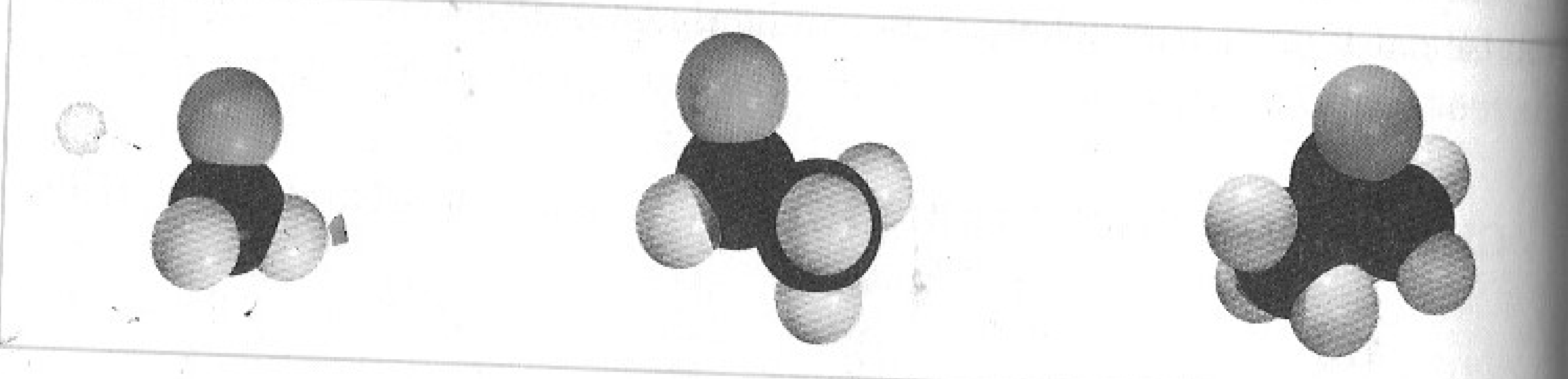
7

valmistada aldehüüde või ketoone. Nimetus *aldehüüdid* ongi tuletatud ladinak- sest terminist *alcohol dehydrogenatus*, mis tõlkes tähendab „alkohol, millelt on v- sinik ära võetud”.

$$CH_3CH_2OH \underset{[H]}{\overset{[O]}{\rightleftarrows}} CH_3CHO \overset{[O]}{\rightleftarrows} CH_3COOH$$

Aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti. Nii moodustuvad karboksüülhapped. K- toonid on oksüdeerimisele võrdlemisi vastupidavad, sest nende oksüdeerimis- tuleb lõhkuda C—C side. Siis moodustub segu mitmesugustest oksüdeerimiss- dustest.

Võrreldavates reaktsioonides on aldehüüdid reaktsioonivõimelisemad, s.o. re- geerivad kiiremini kui ketoonid. Aldehüüdidest on omakorda kõige aktiivsem m- tanaal. See on tingitud nende ainete molekulide ehitusest. Et reaktsioon toimu- kergesti, peab ründav osake reaktsioonitsentrile ligi pääsema. Kui tsenter on varj- tud molekuli teiste osade poolt, on ligipääs raskendatud ja reaktsioon aeglasem v- mõnel juhul ei saagi toimuda. Vaatle alljärgnevaid propanooni, etanaali ja metana- li molekulimudeleid ning võrdle nukleofiili lähenemise võimalusi elektrofiilsu- tsentrile (karbonüülsele süsinikule). Arvesta, et nukleofiilne osake on samuti ru- miline ning mõne nukleofiili molekul on õige suur.



metanaal (formaldehüüd) *etanaal (atseetaldehüüd)* *propanoon (atsetoon)*

Teine asjaolu, millega peaksime arvestama, seisneb selles, et pärast liitumi- on tasandilisest sp^2-süsinikust saanud tetraeedriline sp^3-süsinik. Sidemetevahelise nurgad on seega vähenenud 120°-lt 109°-ni ja süsinikuga seotud rühmad niivii- üksteisele lähemale surutud. Selline tõukumiste kasv (võrdle arutelu p. 2.1.) tee- reaktsiooni seda vähem soodsaks, mida mahukamad rühmad asuvad vaadeldav- süsiniktsentri ümber. Pöördreaktsioon on igati soodsam, kuna rühmad paiknevad üksteisest kaugemale.

7

Füüsikalised omadused.

Karbonüülrühm on polaarne molekuliosa, kuid vesiniksidemeid ise ta praktiliselt ei moodusta. Seepärast on karbonüülühendi molekulide omavaheline vastastikmõju, aga ka vastastikmõju veega mõõduka tugevusega.

Enamik aldehüüde ja ketoone on suhteliselt kergesti lenduvad vedelikud, madalamad esindajad (metanaal, etanaal, propanoon) lahustuvad vees väga hästi, kuid süsinikahela pikenedes lahustuvus väheneb kiiresti.

Atsetaalid on vees praktiliselt lahustumatud, meeldiva lõhnaga vedelikud.

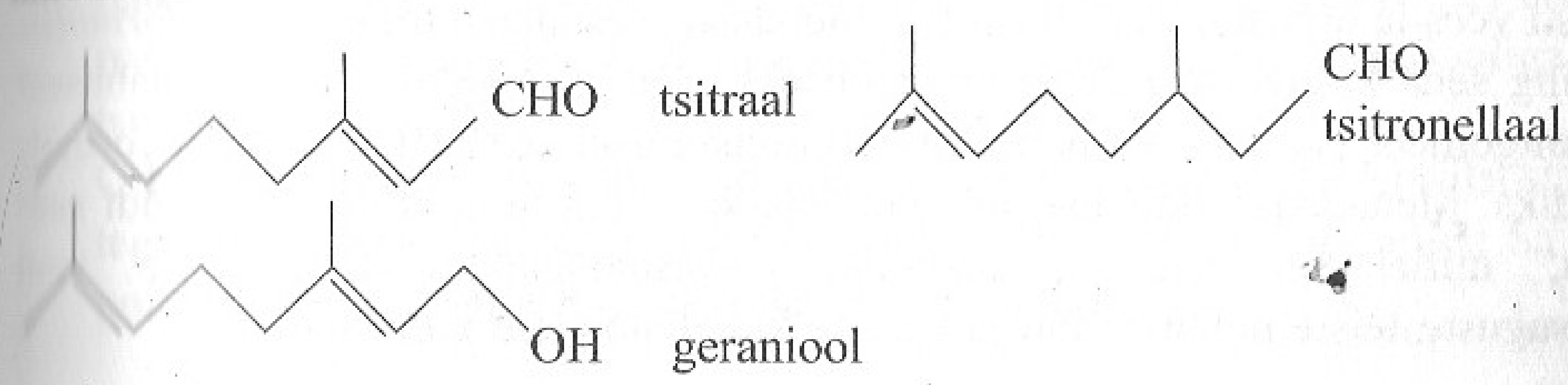
Füsioloogiline toime.

Aldehüüdid ja ketoonid on narkootilise mõjuga, kesknärvisüsteemi kahjustava toimega. Limaskestadele toimivad ärritavalt. Aldehüüdid on üldiselt ketoonidest mürgisemad. Sattudes nahale, tekitavad aldehüüdid põletikke, organismist eralduvad väga aeglaselt.

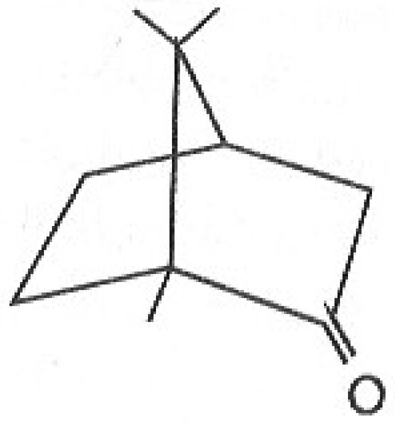
Nagu teistegi aineklasside puhul on küllastumata karbonüülühendid mürgisemad oma küllastunud analoogidest. Eriti agressiivselt mõjuvad halogenoketoonid. Mõningaid neist kasutatakse pisargaasipommides.

Väga väikesed karbonüülühendite kogused ei ole ohtlikud, mõnede esindajate lõhn on meeldiv, mõnedel aga ebameeldiv. Nii või teisiti, väga paljude looduslike ainete, ka toiduainete lõhnabuketi kujundamises osalevad aldehüüdid ja ketoonid. Tänapäeva analüüsiriistad, näiteks gaasikromatograaf, võimaldavad analüüsida toiduaine pinna lähedalt võetud õhku, niisiis aine „lõhna”. Käesolevaks ajaks on kindlaks tehtud mitu tuhat erinevat ainet toiduainete lõhnades. Juustu lõhnas võib aparaadi tundlikkusest eristada 40–150 ainet, umbes 80 % nende massist on karbonüülühendid, eeskätt etanaal, butanaal, propanoon ja 2-butanoon. Peale selle on juustu lõhnas olulised amiinid. Ka kala ja kalasaaduste lõhna kujundavad amiinid ja karbonüülühendid. Keedetud liha lõhnas sisalduvad lisaks eelmistele ka väävliühendid. Veini lõhna ja maitse kujundavad karbonüülühendid, atsetaalid, estrid jpt. ained.

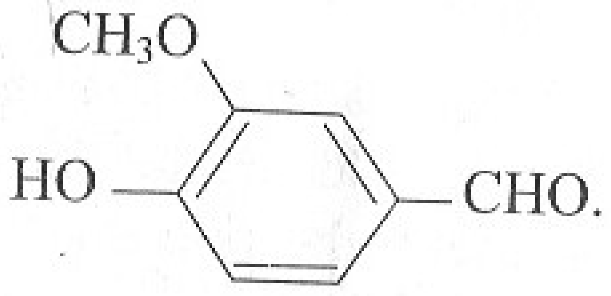
Paljudes „lillelõhnades” sisalduvad terpeensed (vt. p. 6.5.) aldehüüdid või alkoholid



Tugeva lõhnaga on kamper.



Kõigile on tuttav vanilliini lõhn



Ikka veel on vastamata parfümeeride suur küsimus: kuidas on seotud aine lõh ja struktuur? On selge, et karbonüülrühm üksi aine lõhna ei määra. Tänapäev teame, et lõhnaretseptorid toimivad sarnaselt ensüümi aktiivtsentritega – aine mol kul seotakse üheaegselt mitme aatomi poolt. Enamgi veel, lõhnaained mõjutav retseptoreid mitte üksnes funktsionaalrühmadega, vaid molekuli mõne suurema os kui tervikuga. Parfümeeriatööstus on eluliselt huvitatud selliste seoste kindlaks gemisest, mis võimaldaks sünteesida etteantud lõhnaga aineid.

7.3. ALDEHÜÜDIDE JA KETOONIDE ESINDAJAID

Metanaal ehk **formaldehüüd** HCHO on terava lõhnaga mürgine gaas, mis lahu tub hästi vees ja orgaanilistes lahustites. Metanaali vesilahust nimetatakse *formali niks* ning seda kasutatakse desinfitseerimiseks. Seistes eraldub formaliinilahuse tahke oligomeer (vt. p. 6.4.) paraform. Kuumutamisel see laguneb tagasi forma dehüüdiks. Metanaali kalduvust polümeeruda kasutatakse polüformaldehüüdi saa miseks, millel on tehnilisi rakendusi. Formaldehüüdi kasutatakse vee mitmesuguste teiste polümeeride ja muude keemiatoodete valmistamisel.

Etanaal ehk **atseetaldehüüd** CH_3CHO on toatemperatuuril keev vedelik. Atseetaldehüüd leiab samuti kasutamist keemiatööstuses. Etanaal moodustub organismis etanooli oksüdeerimise tulemusena. Etanaal oksüdeerub küll edasi etaanhappeks, kuid see protsess on aeglasem kui etanaali moodustumine. Kuna etanaal on ise õige mürgine ja lisaks sellele moodustab mõnede organismis leiduvate ainetega (nt. katehhoolamiinidega) väga mürgiseid saadusi, on tema osa alkoholimürgituses ja joobele järgnevates ebameeldivates aistingutes üsna oluline.

Propenaal ehk **akroleiin** $CH_2{=}CHCHO$ on kergesti lenduv vedelik, tugev lakrimaator (silmi ja nina ärritav, pisaratevoolu esilekutsuv aine). Keemiatööstuses on ta tähtis vahesaadus, kodus tekib rasva pannil kõrvetades. Rasvade koostises olev glütserooli molekuli jääk dehüdraatub akroleiiniks. Kuna akroleiin on tõsiselt mürgine, tuleks hoiduda rasva kõrvetamisest ning kõrbenud rasva tarvitamisest.

Propanoon ehk **atsetoon** CH_3COCH_3 on väga hea, laialdaselt kasutatav lahusti. Ka küünelaki vedelik koosneb peamiselt atsetoonist. Ettevaatust, ka atsetoon on mürgise toimega!

ÜLESANDED

1. Võrdle C_1-C_3 alkoholide ja karbonüülühendite füüsikalisi omadusi. Millest on erinevused tingitud?
2. Millistest alkoholidest saadakse aldehüüde, millistest ketoone? Too konkreetseid näiteid.
3. Anna süstemaatilised nimetused tsitraalile, tsitronellaalile ja geranioolile.
4. Kirjuta struktuurivalemid: 1-kloro-2-heptanoon, 2-hüdroksüpentanaal, 2-metüültsükloheksanoon.
5. Kirjuta a) propanaali reaktsioon metanooliga ja metanooli liiaga; b) propanaali reaktsioon väävelvesinikuga (vääveltsenter on tugev nukleofiil); c) atsetooni reaktsioon etanooli liiaga; d) atsetooni reaktsioon 1,3-propaandiooliga (tekib tsükliline atsetaal).
6. Oled juba omandanud oskuse opereerida elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentritega. See võimaldab Sul tegeleda ka selliste reaktsioonidega, mida Sa varem pole tundma õppinud. On vaid tarvis veidi julgust.

7

ÜLESANDED

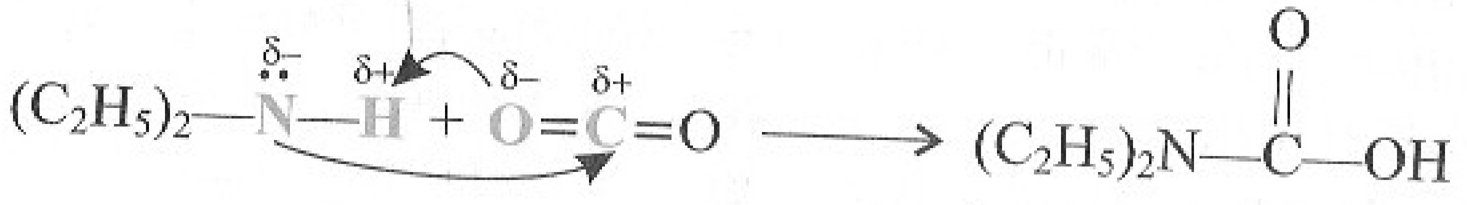
NÄITEKS.

A. $(C_2H_5)_2NH + CO_2 \rightarrow ?$

Kirjutame struktuurid lahti ning arvestades elementide elektronegatiivsusi, mär-me elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrid:

$$(C_2H_5)_2\overset{\delta-}{N}-\overset{\delta+}{H} + \overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}=O$$

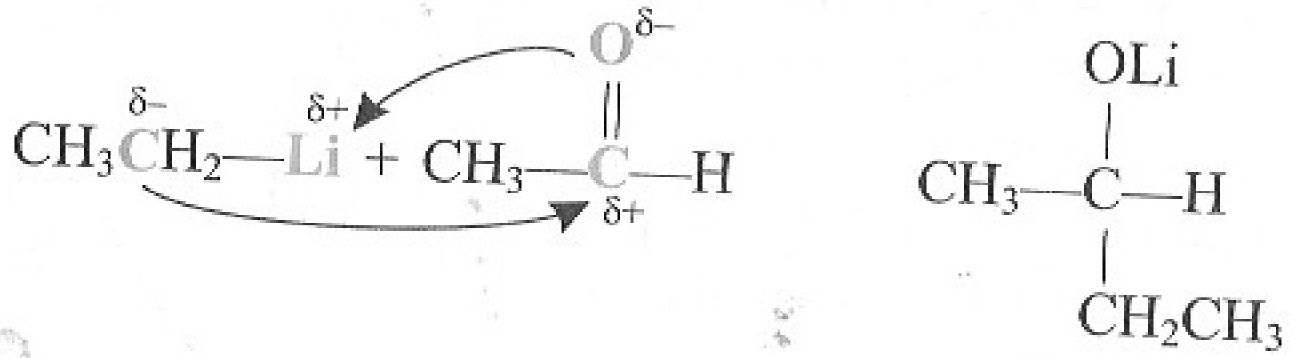
Edasi võime toimida üpris formaalselt:



(asendatud karbaamhape)

B. $CH_3CH_2Li + CH_3CHO \rightarrow ?$

Toimime samal viisil (NB: metallid on süsinikust elektropositiivsemad!).



See on alkoholaat! Vee või happega lagundamisel saame alkoholaadist alkoholi

$$CH_3-CH(OLi)-CH_2-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 + LiOH$$

Nüüd tee ise:
C. $CH_3Li + CH_3COCH_3 \rightarrow ?$
D. $CH_3CH_2CH_2CH_2Li + CH_3OH \rightarrow ?$
E. $CH_3CH_2COCH_3 + C_2H_5SH \rightarrow ?$
F. $(CH_3CH_2)_3Al + CH_3CH=CH_2 \rightarrow ?$

8 SAHHARIIDID

8.1. HÜDROKSÜKARBONÜÜLÜHENDID

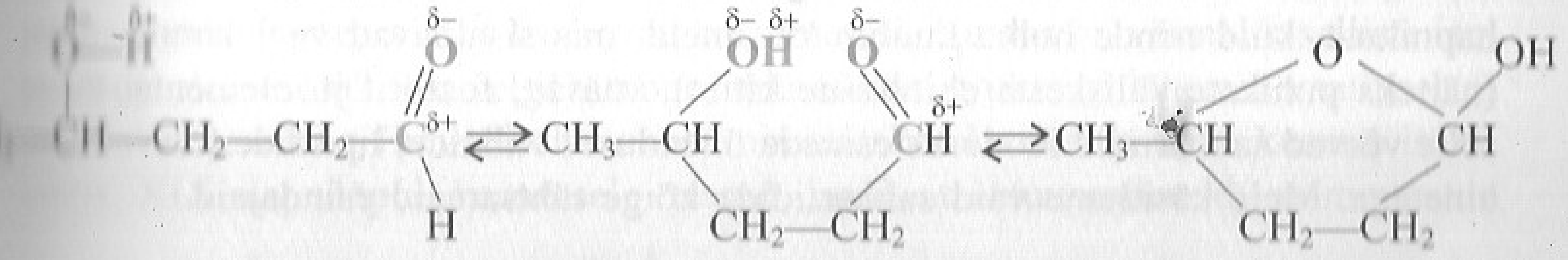
Aldehüüdi või ketooni süsivesinikahelas võib vesinikke asendada mitmesuguste funktsionaalrühmadega – halogeeni aatomitega, hüdroksüülrühmadega, aminorühmadega jne. Siis on tegemist **mitmefunktsiooniliste ühenditega**. Mitmefunktsioonilisi ühendeid kohtame mitte üksnes karbonüülühendite juures. On olemas ka halogenoalkohole, aminoalkohole, halogenoamiine jne. Sellistel ainetel on kõigi funktsionaalrühmade poolt põhjustatud omadused. Me võime neid liigitada ühe või teise aineklassi alla vastavalt sellele, mida me parajasti esile tuua tahame.

Kui hüdroksüülrühma käsitletakse asendusrühmana, on tema tunnuseks eesliide *hüdroksü-*. Kui karbonüülühendi molekulis sisaldub hüdroksüülrühm, on tegemist hüdroksüaldehüüdi või hüdroksüketooniga. Hüdroksüülrühmi võib olla ka mitu, selline ühend kuulub polühüdroksükarbonüülühendite hulka. Viimased on looduses väga laialt levinud ning nendega tegeleme veidi pikemalt.

Üldisemalt vaadeldes on hüdroksükarbonüülühendid kas aldehüüdid või ketoonid kõigi nendele iseloomulike keemiliste omadustega. Nad redutseeruvad ja oksüdeeruvad nagu karbonüülühendid kunagi, samuti annavad nad kõiki karbonüülühenditele iseloomulikke ühinemisreaktsioone. Neid reaktsioone käsitlesime eelmises õppetükis.

Peale selle on hüdroksükarbonüülühendid ka alkoholid. Tänu hüdroksüülrühma(de) olemasolule lahustuvad nad väga hästi vees. Nad moodustavad alkoholaate ja võivad dehüdraatuda küllastumatuse tekkimisega nagu tavalised alkoholid.

Hüdroksükarbonüülühendite eripäraks on karbonüülrühma ja hüdroksüülrühma omavaheline reageerimine. Äsja õppisime, et alkoholi ja karbonüülühendi liitumisel moodustub poolatsetaal. Hüdroksükarbonüülühendi korral tekib **molekulisisene poolatsetaal**.



Molekulisisene poolatsetaal on tsükliline ühend. Selline ühend võib tekkida j hul, kui molekul saab võtta sellise konformatsiooni (vt. p. 2.1.), mille korral re geerimiseks võimelised rühmad puutuvad kokku. See on energeetiliselt kõi soodsam siis, kui moodustub viie- või kuuelüliline tsükkel. Praeguse näite kor tekkis viielüliline tsükkel. Molekulisiseseid reaktsioone on teisigi. Kui molek sisene reaktsioon on üldse võimalik, on ta soodsam ning toimub palju kiiremini k sarnane reaktsioon molekulide vahel. Sel põhjusel ei moodusta hüdroksük bonüülühendite molekulid poolatsetaale omavahel paariti, vaid molekulisisesel

Hüdroksükarbonüülühendi iseloomulik omadus on molekulisisese poolatsetaali moodustumine, kui molekuli ehitus seda võimaldab.

Polühüdroksükarbonüülühendite olulisim osa kuulub sahhariidide hulk **Sahhariidid** ehk **süsivesikud** on orgaaniliste ühendite kõige levinum klass. Ü 70 % eluslooduses esinevast süsinikust on sahhariidide koostises. Sahhariidide eh süsivesikute hulka kuuluvad sellised igapäevaselt tuntud ja elutähtsad ained na suhkrud, tärklis, tselluloos jt.

Nimetuse *süsivesikud* andis Tartu Ülikooli professor Carl Schmidt 1844. a. T leidis, et nende ainete üldvalem on väljendatav kujul $C_n(H_2O)_m$ ning seepära võiks neid vaadelda kui süsiniku ühendeid veega – süsiniku hüdraate (sks.k. *Ko lenhydrate*). C. Schmidti poolt antud nimetus levis kiiresti kõigis keeltes tõlkel nuna (ingl. k. *carbohydrates*, vn. k. углеводы jne.). Hiljem leiti, et selle aineklassi kuulub ühendeid, mille üldvalem on teistsugune ning seepärast eelist takse tänapäeval nimetust *sahhariidid*, mis tuleneb kreekakeelsest suhkru nime Suhkrud on siiski vaid teatud osa sahhariididest. Enamik suhkruid on magusa kuid mitte kõik sahhariidid ei ole seda.

Sahhariidide hulka kuuluvad **monosahhariidid** ehk lihtsuhkrud (glükoo fruktoos, riboos jt.). Monosahhariidide molekulid võivad omavahel ühineda nii, e moodustuvad **oligosahhariidid** ehk liitsuhkrud (laktoos, sahharoos ehk haril suhkur jt.) või kõrgmolekulaarsed süsivesikud **polüsahhariidid** (tärklised, tsell loos jt.).

Enamik sahhariide (süsivesikuid) koosneb tõepoolest süsinikust, vesinikust j hapnikust, kuid nende hulka kuulub ka aineid, mis sisaldavad veel lämmastik (näiteks putukate väliskesta ehitusaine kitiin), väävlit, fosforit jt. elemente. Peal selle võivad sahhariidid looduses esineda ühenduses valkude, lipiidide (rasvade) j ainetega. Meie käsitleme vaid sahhariidide kõige tähtsamaid esindajaid.

8.2. MONOSAHHARIIDID

Monosahhariidi molekulis on üks karbonüülrühm ja mitu hüdroksüülrühma. Süsinikahel on tavaliselt hargnemata. Sahhariidi nimetuse tunnus on lõpp *-oos*, mida kasutatakse võrdlemisi vabalt. Nii võib monosahhariide nimetada *monoosideks*.

Kõige tavalisemate looduslike monosahhariidide ahelas on viis või kuus süsinikku. Neid nimetatakse vastavalt *pentoosideks* või *heksoosideks*.

Aldehüüdrühmaga monosahhariidi nimetatakse *aldoosiks* ja ketorühma korral vastavalt *ketoosiks*.

See süsteem näeb välja nii:

heksoosid

CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO 6 5 4 3 2 1	**aldoos** (aldoheksoos)
CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CO—CH_2OH 6 5 4 3 2 1	**ketoos** (ketoheksoos)

pentoosid

CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CHO 5 4 3 2 1	**aldoos** (aldopentoos)
CH_2OH—CHOH—CHOH—CO—CH_2OH 5 4 3 2 1	**ketoos** (ketopentoos)

Süsinikahela nummerdamine käib nii nagu aldehüüdide ja ketoonide puhul. Seepärast kannab ka sahhariidi aldehüüdrühma süsinik numbrit 1. Reeglina asub ketorühm teise süsiniku juures. Näeme, et tavalised heksoosid on viiehüdroksüülsed alkoholid, pentoosid on neljahüdroksüülsed.

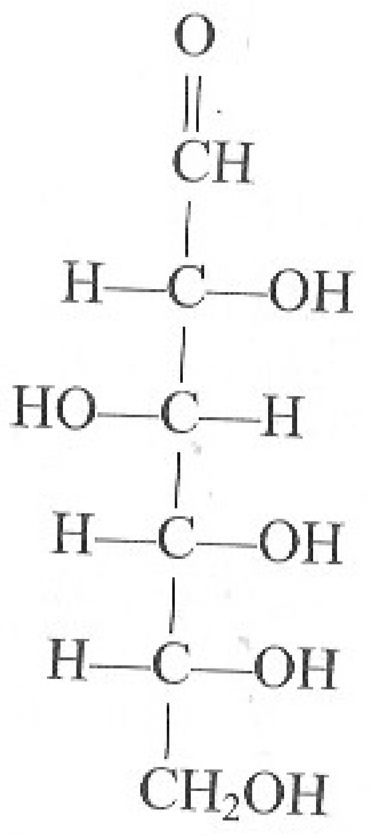
Neli nimetust, mis skeemist tulenevad, on siiski vaid üldnimetused. Igaühel neist on rida isomeere, mis kannavad eri nimetusi. Kuidas on võimalik selliste isomeeride olemasolu? See selgub monosahhariidide struktuuri lähemal vaatlusel.

Saksa teadlane Emil Fischer, keda nimetatakse ka süsivesikute keemia isaks, võttis XIX saj. lõpul kasutusele teatud laadi struktuurivalemid, niinimetatud

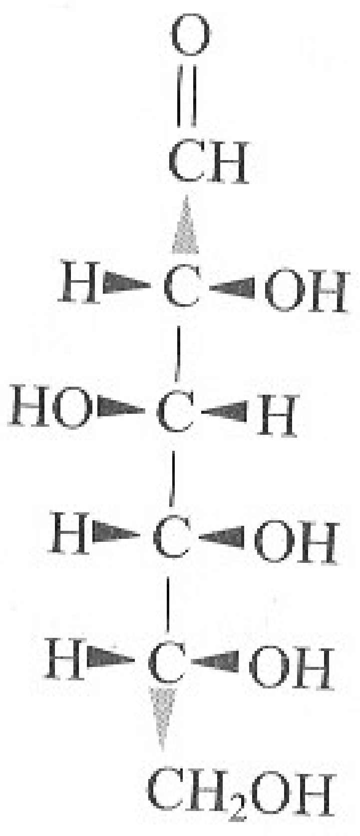
8

Fischeri projektsioonid. Fischeri projektsioonide kasutamisel tuleb kinni pid[a] teatud mängureeglitest. Süsinikahel kujutatakse tavaliselt vertikaalsena ja soov[i]tavalt nii, et karbonüülrühm on ülal. Projektsiooni võime liigutada ainult paberi t[a]sandil, seejuures ei tohi seda keerata „külili", s.t. 90° võrra. Paberi tasan[di] „peapeale" pööramine, s.t. 180° võrra, on lubatav, sest siis projektsioon ei valeta.

Kui oleme kindlad, et Fischeri projektsioon on tehtud õigesti, võime sell[est] välja lugeda palju olulist molekuli ehituse kohta. Esiteks, horisontaalselt kujuta[tud] rühmad asuvad ruumis joonise tasandist eespool, vertikaalil paiknevad süsinikud [ja] rühmad aga joonise tasandis või sellest tagapool, sest süsinikud on ju tetraeedri[]lised.



Fischeri projektsioon



ligikaudne ruumiline kujutis

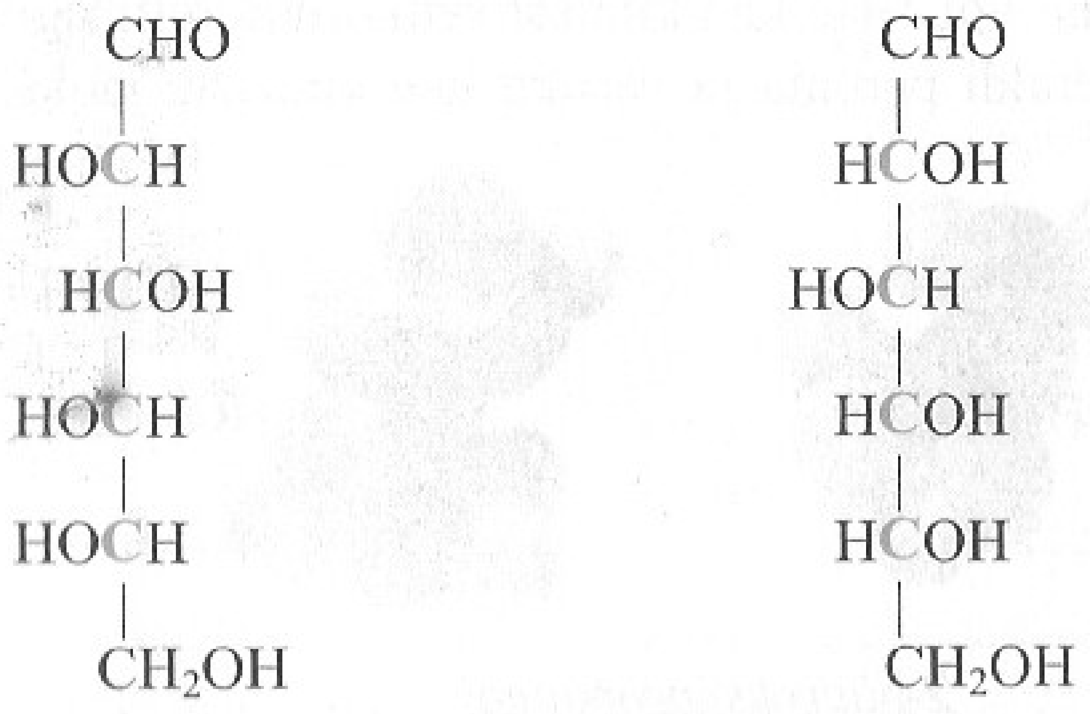
Edasi ilmneb, et neil süsinikel, millel on neli **erinevat** asendajat, on kind[el] kuju: hüdroksüülrühm paikneb kas paremal või vasakul pool vertikaalset süsini[ku] ahela kujutist. Viimast asjaolu tuleb võtta täie tõsidusega. Fischeri projektsioon ka[j]astab sel viisil ja väga kergesti loetavalt asendajate järjekorda süsiniku aatomi üm[]ber (teaduslikus keeles konfiguratsiooni). Siinkohal võime kokku leppida, [et] räägime süsiniku aatomi **parempoolsest kujust**, kui hüdroksüülrühm on projek[t]sioonis paremale pööratud ja **vasakpoolsest kujust**, kui hüdroksüülrühm on vas[a]kul pool vertikaalahelat.

Aldoheksoosi molekulis on neli sellist süsiniku aatomit. Kombineerides nend[e] aatomite parempoolseid ja vasakpoolseid kujusid saame aldoheksoosidele kaheks[a] isomeeri, mis kõik erinevad üksteisest omaduste poolest ja kannavad eri nimetus[i] (loomulikult ei tarvitse neid pähe õppida):

D-alloos	D-altroos	D-glükoos	D-mannoos	D-guloos	D-idoos	D-galaktoos	D-taloos
CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO	CHO
HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH	HCOH	HOCH
HCOH	HCOH	HOCH	HOCH	HCOH	HCOH	HOCH	HOCH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HOCH	HOCH	HOCH	HOCH
HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH	HCOH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH

Aldopentoosi molekulis on kolm erilist süsiniku aatomit ja aldopentoose on kokku neli sellist isomeeri, ketoheksoose samuti neli ja ketopentoose kaks. Tegeli[k]ult tuleb loetletud isomeeride arvud korrutada veel kahega, sest igaühel neist on kaks vormi, mis küll kannavad ühesugust nime, kuid erinevad teatud omaduste poolest. Need on **D-vorm** ja **L-vorm**.

Vaatleme näiteks glükoosi eri vorme:



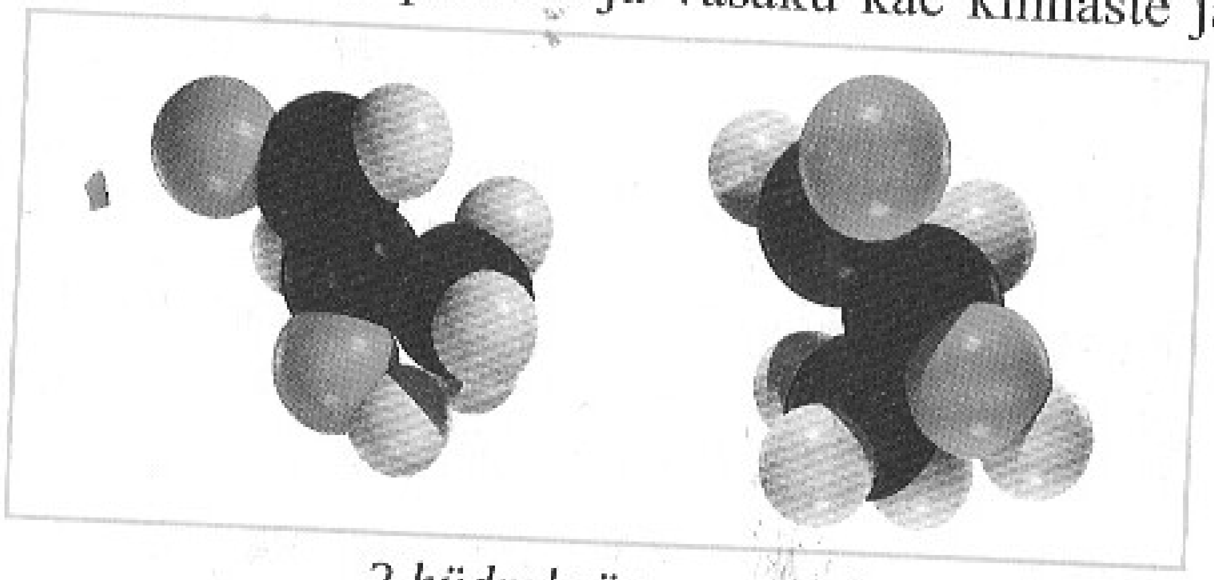
L-glükoos D-glükoos

Näeme, et need molekulid on justnagu üksteise peegelpildid (vaata süsinike kujusid!), kuid siiski erinevad struktuurid, sest liigutades projektsioone tasapinnas ei õnnestu meil neid ühitada. Kuna projektsioon on kahemõõtmeline, siis me ei tohi väljuda sellest kahemõõtmelisest ruumist. Pöörates ühe projektsiooni ümber, saame küll teisega sarnase, kuid niiviisi oleme käinud vahepeal kolmemõõtmelises ruumis, mis selle mängureeglite järgi tähendaks molekuli struktuuri lõhkumist.

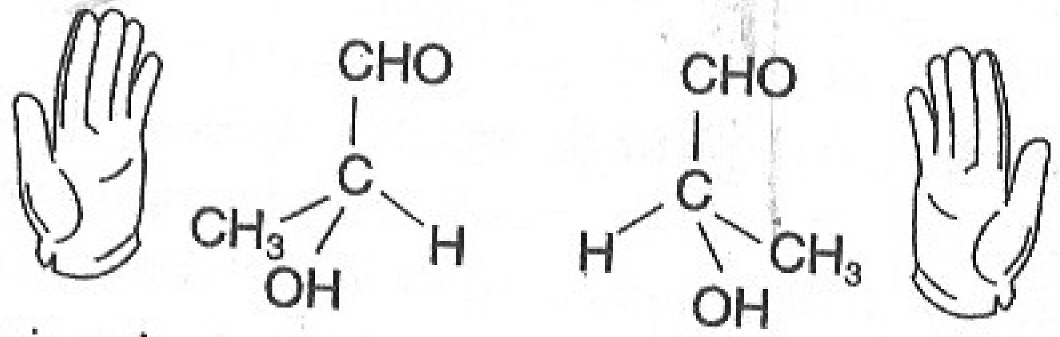
Niisiis on meil tegemist monosahhariidi (antud juhul glükoosi) eri vormidega. Nimetame ühte neist parempoolseks, sest ka teaduslik tähis D tuleb ladina sõnast *dexter* (parempoolne) ja teist vasakpoolseks (L tuleb sõnast *laevus* – vasakpoolne).

Looduses esinevad valdavalt ainult parempoolsed, D-rea sahhariidid. D- ja L-rea ühendite erinevus tuleb eriti hästi ilmsiks suhetes elusorganismidega. Evolutsioon on valinud D-rea sahhariidid ja elusorganismides töötavad ensüümid „tunnevad ära" vaid D-vorme. L-vorme nad ei lammuta, seega organismid ei omasta L-rea sahhariide. L-rea sahhariide on võimalik loodusest leida ja ka laboris valmistada (kui hind probleemiks ei ole), kuid nad ei ole meile toiduaineteks, jäädes lihtsalt seedimata.

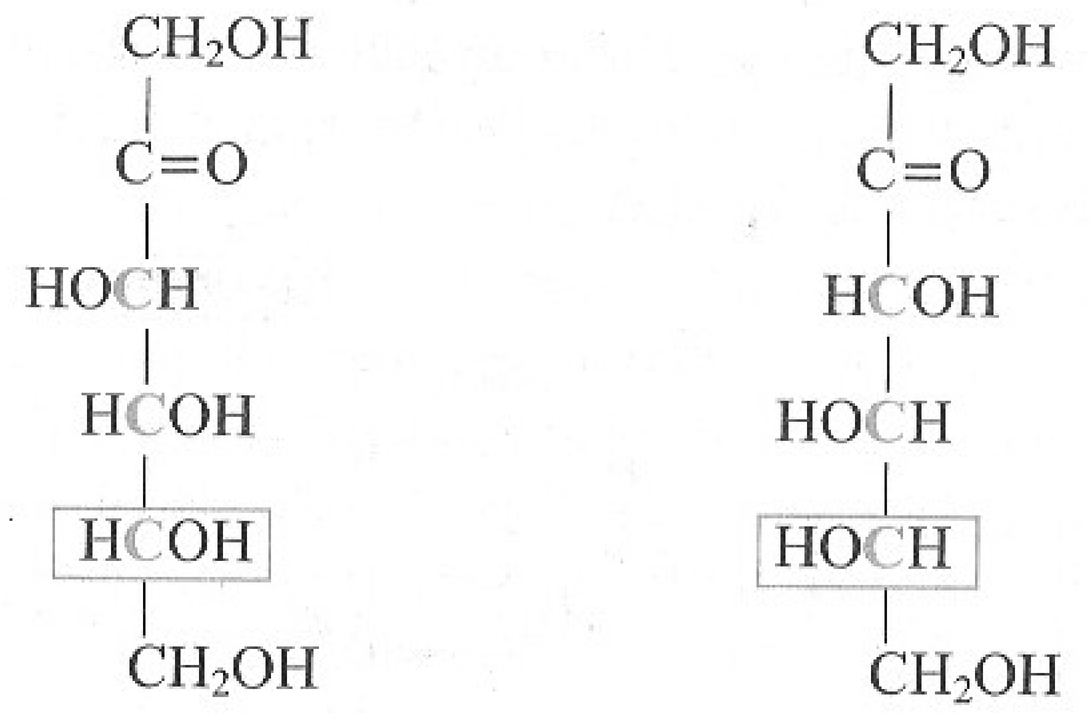
Paljude ühendite vasakpoolsus ja parempoolsus on üldine loodusnähtus, mis esineb ka molekulidest kõrgemal tasandil. Seda nimetatakse **käelisuseks** ehk teaduslikult **kiraalsuseks**. Objektide, sealhulgas molekulide käelisus tuleb ilmsiks eriti siis, kui nad on mingis suhtes teisekäelise objektiga (molekuliga), näiteks eespool mainitud kiraalne sahhariid kiraalse ensüümiga (ensüümitsentrid on enamasti kiraalsed). Lihtne näide igapäevaelust on seotud kinnastega. Kindad ja käed on ilmselgelt käelised (kiraalsed): parema käe kinnas läheb paremasse kätte, aga kui me just kinnast rikkuda ei taha, vasakusse kätte see ei lähe. Kindakarp ilmselt ei ole käeline. Sinna võime suvaliselt sisse panna nii vasaku kui ka parema käe kindaid, kusjuures miski ei erista ühe või teise käe kinnast seni, kuni kellelegi ei tule pähe konstrueerida kindakarpe eraldi parema ja vasaku käe kinnaste jaoks.



2-hüdroksüpropanaal

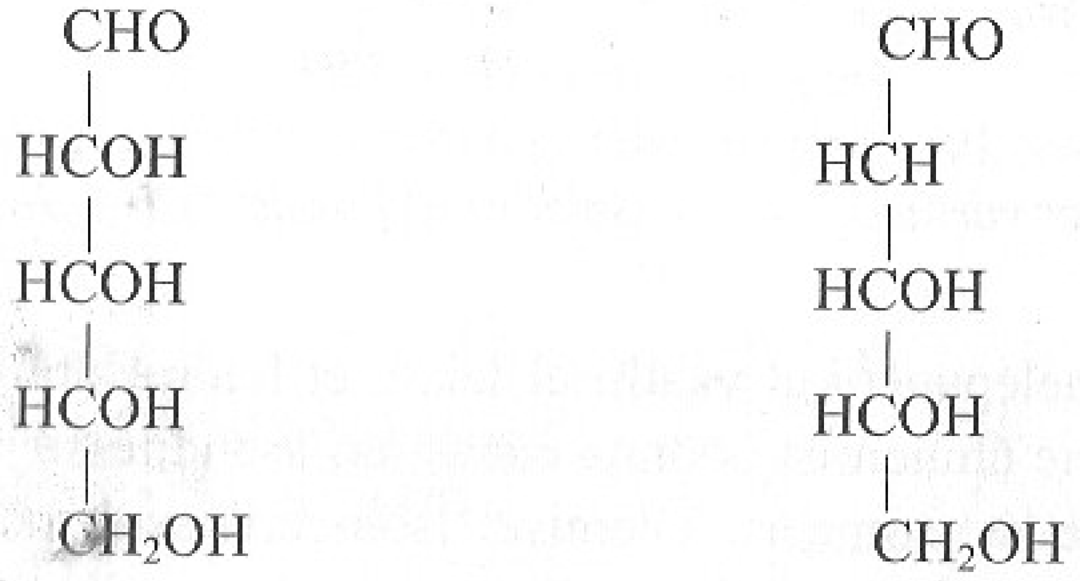


Fischeri projektsioonist loeme välja, millisesse ritta üks või teine monosahhariid kuulub. Kui ahelas viimase kiraalse süsiniku kuju on parempoolne, on tegemist D-rea suhkruga, kui vasakpoolne, kuulub ühend L-ritta.



D-fruktoos L-fruktoos

Monosahhariide on väga palju, nagu nägime eespool. Meie jaoks on ehk kõige olulisemad **D-glükoos** ja **D-fruktoos**, mille struktuuri oleme juba uurinud (mõlema heksoosi 3. süsiniku kuju on vasakpoolne!) ja lisaks veel **D-riboos** ja **D-desoksüriboos**, millega oled juba tuttav bioloogiakursusest (nukleiinhapete koostisse kuuluvad sahhariidid).

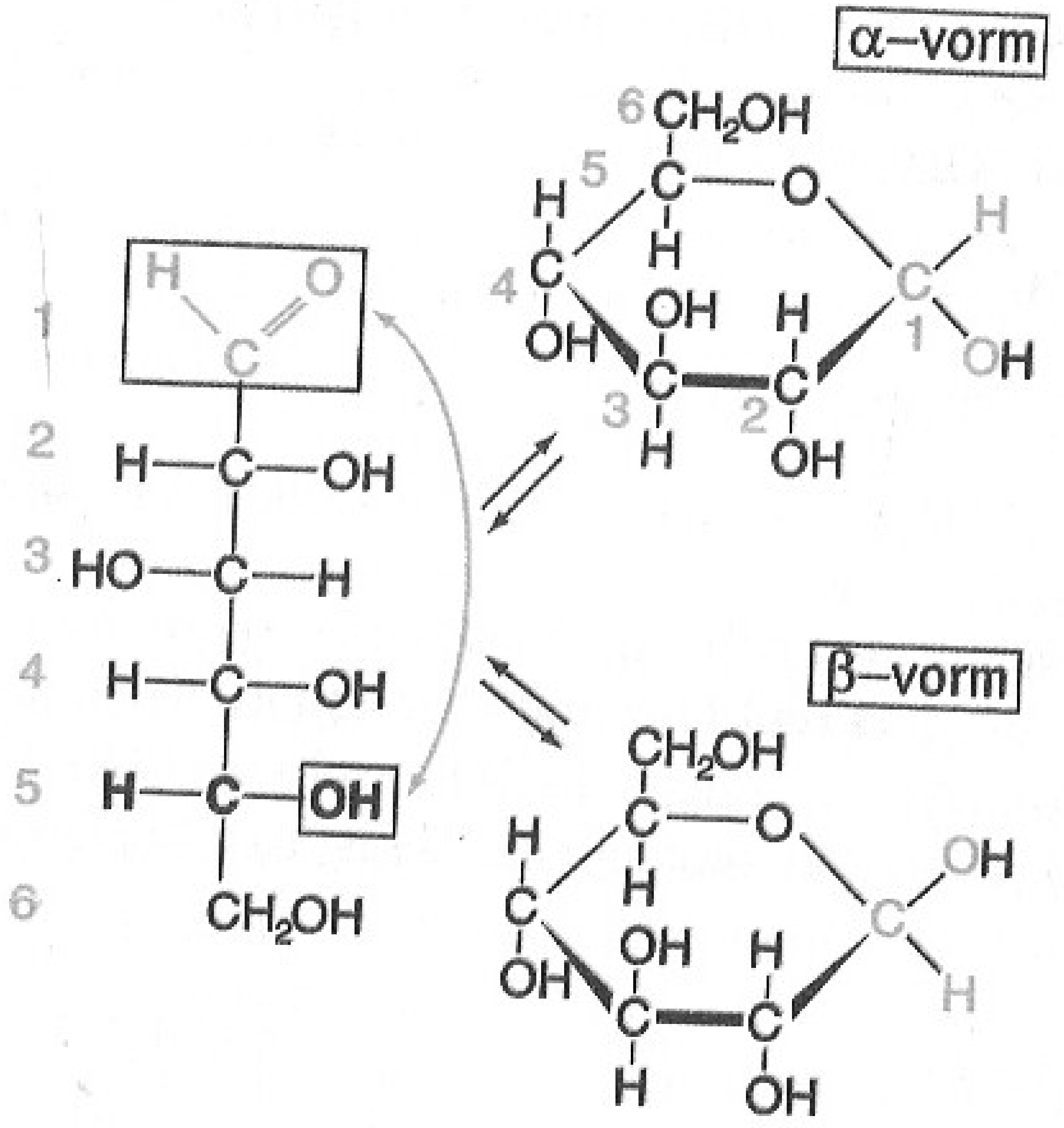


D-riboos D-desoksüriboos

Kõik nimetatud monosahhariidid on looduses üpris levinud. Nagu hiljem näeme, esinevad fruktoos ja eriti glükoos põhiliselt mitmesuguste ühendite koostises, kuigi ka vabal kujul leidub neid kõigis organismides. Rohkesti on neid puuviljades, millest ka vanemad rahvapärased nimetused viinamarjasuhkur (glükoos) ning puuviljasuhkur (fruktoos).

Monosahhariidide keemilised omadused võid lihtsalt ja üsna suure kindlusega tuletada alkoholide ja karbonüülühendite kohta õpitust. Peatume siinkohal vaid molekulisisese poolatsetaali moodustumisel.

Nagu eespool öeldud, on hüdroksükarbonüülühenditel kalduvus moodustada tsüklilisi, molekulisiseseid poolatsetaale. Vaatleme seda nüüd D-glükoosi näitel. Tavaliselt moodustub kuuelüliline tsükkel.



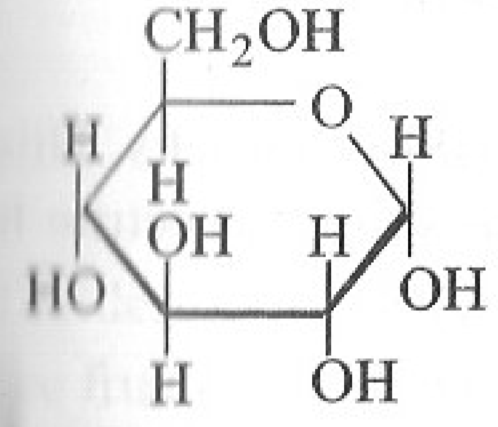
lineaarne vorm *tsüklilised vormid*

Toodud skeemi tähelepanelikul vaatlusel leiad, et hüdroksüülrühm ja eriti aldehüüdrühm võivad enne ühinemist pöörata ennast eri asenditesse ja tulemuseks on poolatsetaali kaks erinevat isomeeri. Ülemisel isomeeril asub poolatsetaali hüdroksüülrühm (see, mis moodustus karbonüülsest hapnikust) allpool tsükli tasandi ehk täpsemalt, vastaspoolel viimase (kuuenda) süsiniku rühmaga. Seda nimetatakse **α-vormiks** (α-D-glükoos). Alumisel kujutisel on poolatsetaali hüdroksüülrühm ülalpool tsüklit ehk samal poolel viimase süsinikuga. See on **β-vorm** (β-D-glükoos). Pane tähele, et need vormid erinevad esimese süsiniku (karbonüülrühmast pärit süsiniku) kuju poolest. Esimese süsiniku aatomi kujud on α- ja β-isomeerides vastassuunalised. Sellisel viisil moodustavad tsüklilisi vorme (molekulisiseseid poolatsetaale) kõik monosahhariidid.

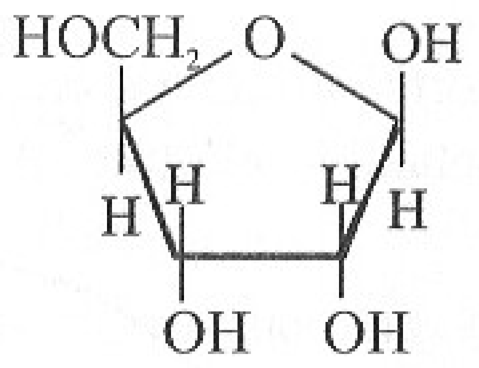
Lahuses on tsüklilised vormid omavahel tasakaalus. Erinevatel sahhariididel on eri vormide osakaalud erinevad, kuid kuuelülilise tsükli korral on β-vorm eelistatum (energeetilises mõttes soodsam). Puhas kristalne glükoos võib olla kas α- või

β-vormis (olenevalt kristalliseerimise viisist), kuid vesilahuses moodustub tasakaaluline segu, mis sisaldab 64 % β-vormi ja 36 % α-vormi. Peale selle on lahuses 0,02 % nn. lineaarset ehk lahtise ahelaga vormi, s.o. tsükliseerumata glükoosi. Kõigis glükoosi reaktsioonides, mis toimuvad karbonüülrühma kaudu, näiteks oksüdeerumine, lämmastikuühenditega liitumine jpt., reageerib ainult lineaarvorm. Tsükli tekke ja lagunemise tasakaal nihkub väga kiiresti. Hoolimata sellest, et lahtise ahelaga on üliväike osa kogu ainemassist, moodustub ärareageerinud lineaarvormi molekulide asemele kogu aeg uusi osakesi, kuni kogu lahuses oleva glükoosi ärakasutamiseni.

Eespool kujutatud tsükliliste vormide struktuurivalemid on tinglikud. Me võime neid veelgi lihtsustada, muutes neid ülevaatlikumaks ja mugavamaks. Näiteks nii:

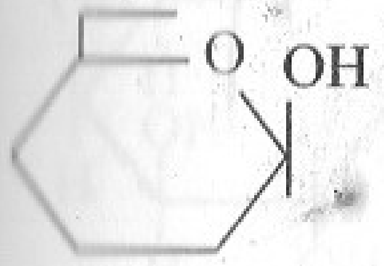


α-D-glükoos,

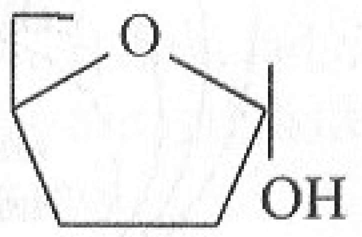


β-D-riboos

Kui me ei tarvitse rõhutada, et tegemist on just glükoosi või riboosiga, võime tsükleid kiirkirjaliselt märkida nii:

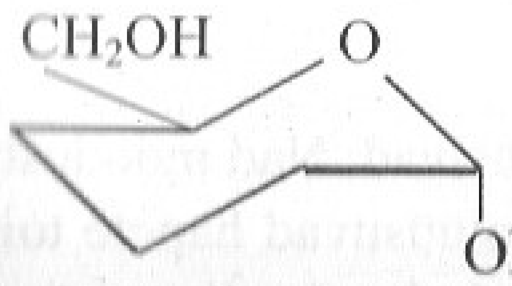


aldoheksoos, β-vorm

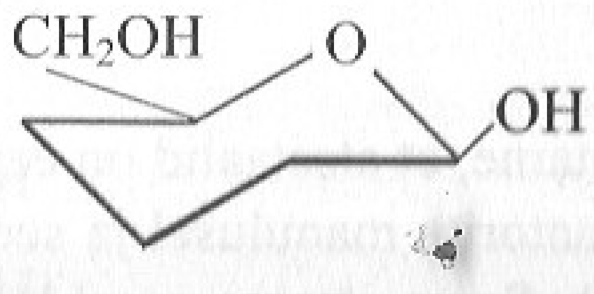


aldopentoos, α-vorm

Selline kirjutusviis osutub kasulikuks mitmesuguste oligo- ja polüsahhariidide kujutamisel. Ometi ei tohi me unustada, et see kujutis on pelgalt sümbol ega kajasta molekuli ruumilist ehitust. Meenutame, et tsüklit moodustavad tetraeedrilise süsiniku aatomid, seepärast näeb tsükkel välja pigem sellisena (vrd. p. 2.2.):



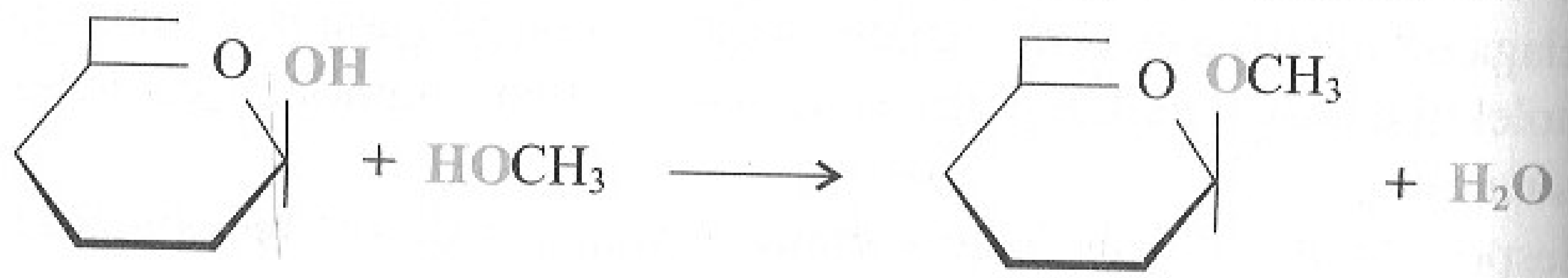
α-D-aldoheksoos



β-D-aldoheksoos

Viimastes, isegi väga üldistatud tsükliliste vormide sümbolites on säili poolatsetaali hüdroksüülrühm. Seda mitte ainult α- või β-vormi eristamiseks, ka seepärast, et poolatsetaali hüdroksüülrühm on palju reageerimisvõimelisem teised hüdroksüülrühmad sahhariidi molekulis.

Nii nagu kõik poolatsetaalid, reageerivad ka sahhariididest saadud poolatse lid (tsüklilised vormid) alkoholidega, moodustades kergesti atsetaale.



tsükliline β-vorm (poolatsetaal) — β-glükosiid (atsetaal)

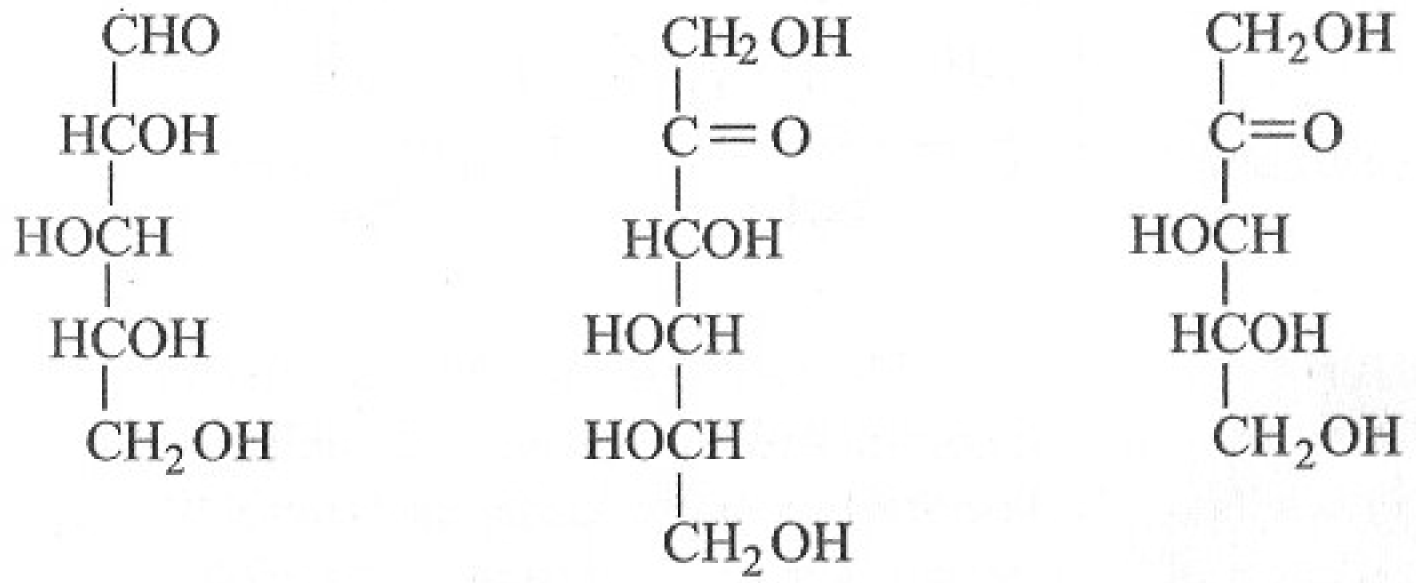
Sahhariidide korral nimetatakse selliseid atsetaale **glükosiidideks**. Niisiis glükosiidid üks atsetaalide alaliike. Atsetaalid omakorda kuuluvad eetrite hulk

Di- ja polüsahhariidid on üksiti glükosiidid. Glükosiidid on atsetaalid, kuid kõik atsetaalid pole glükosiidid. Samuti kuuluvad atsetaalid eetrite hulka, kuid kõik eetri pole atsetaalid.

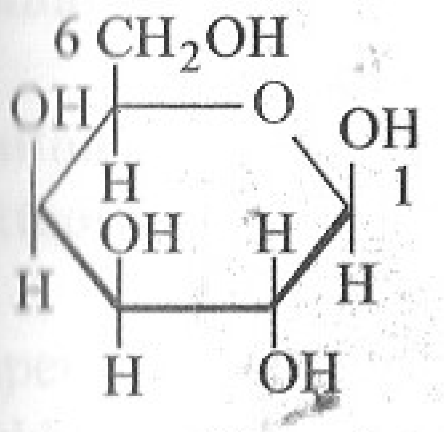
Meenutame, et atsetaalid on eetritest vähem püsivad. Nad moodustuvad hape kui katalüsaatorite manulusel ja seepärast ka hüdrolüüsuvad hapete toimel (pööra reaktsioon!). Sama jätame meelde glükosiidide puhuks. Leeliste toime suhtes atsetaalid, seega ka glükosiidid püsivad.

ÜLESANDED

1. Püüa sõnastada lühidalt, mis on monosahhariidid.
2. Mida näitab Fischeri projektsioon ja kuidas tuleb teda kasutada?
3. Analüüsi järgmisi kujutisi Fischeri projektsioonis. Millisesse monosahhariidide alajaotusse kuulub, millise vormiga (D või L) on tegemist, milline oleks selle aine süstemaatiline nimetus (kiraalsete süsinike kujusid tähistamata)?

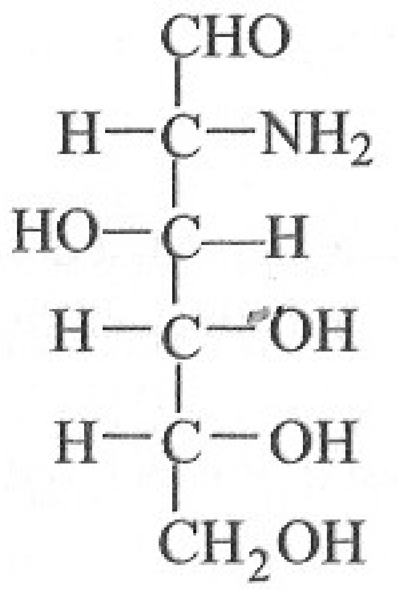


4. Tee desoksüriboosist viielülilised tsüklilised vormid.
5. Tee fruktoosist viielüliline ja kuuelüliline vorm (ükskõik, kas α- või β-vormid, kuid nimeta, millise joonistasid).
6. Nimeta, millise sahhariidiga on tegemist!

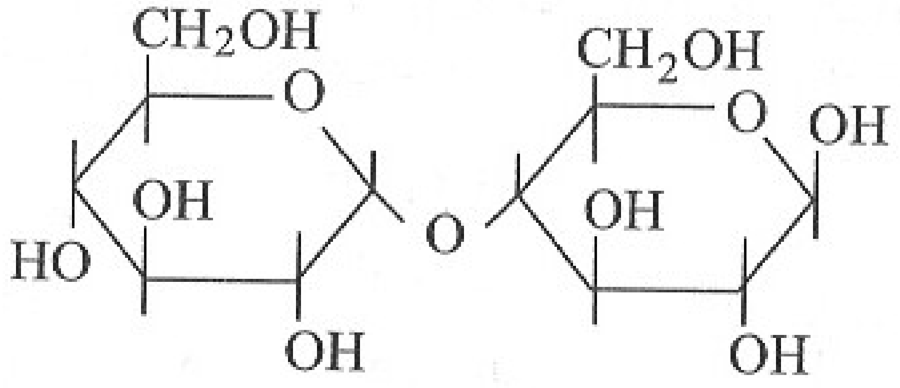


Ava tsükkel, s.t. moodusta ahelvorm ja vaata tekstist järele. Pane tähele, et rühmad, mis Fischeri projektsioonis on paremal, asuvad tsüklilise vormi kujutises tsükli tasandist allpool.

7. Kitiin on ehitatud peamiselt järgmisest aminosuhkrust. Millisele tuntud monosahhariidile vastab see ühend?



8. Kirjuta glükoosi oksüdeerumise võrrand, kus oksüdeerub vaid aldehüüdrühm. Nimeta ühend, mis moodustub riboosi redutseerumisel.
9. Kirjuta glükosiidi (atsetaali) moodustumise reaktsioon β-D-glükoosist ja propanoolist.
10. Millised ained moodustuvad sellise glükosiidi hüdrolüüsil?



ELULUGU

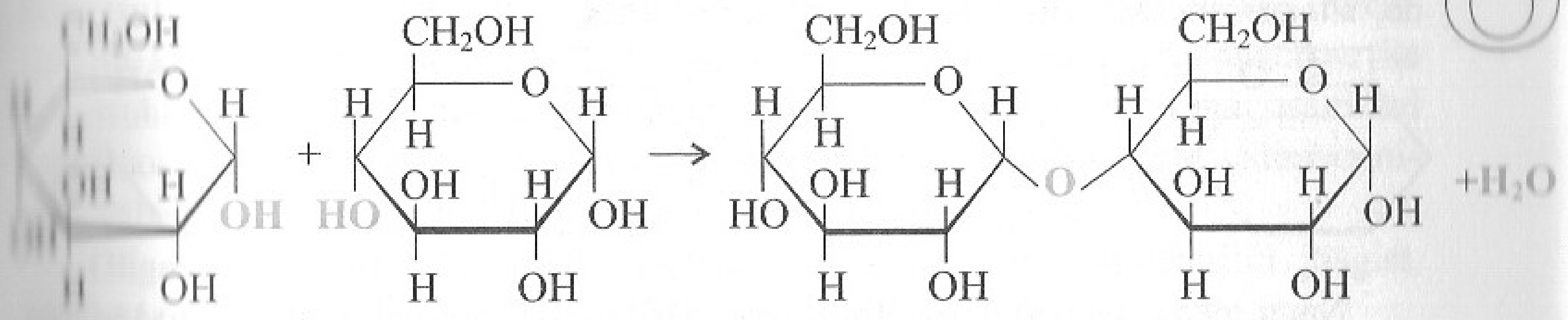
EMIL FISCHER (1852–1919). Isa otsustas, et poeg on äri- heks liiga rumal, õppigu siis ülikoolis keemikuks. Oli pro- fessor Münchenis, Erlangenis, Berliinis. Tegi põhjapanevaid uurimusi värvide keemias, aminohapete ja peptiidide alal, eriti aga sahhariidide valdkonnas, sünteesides suhkruid ja tehes kindlaks nende struktuuri. Selle eest sai Nobeli pree- mia 1902. a.

8.3. DISAHHARIIDID

Eespool saime teada, et sahhariidide tsüklilised vormid (poolatsetaalid) reageerivad alkoholidega ja moodustavad sel teel glükosiide (atsetaale). Looduses leidub väga palju erinevaid glükosiide.

Glükosiidi moodustumisel võib teiseks reaktsioonipartneriks – alkoholiks – olla ka mingi monosahhariid.

NÄITEKS



glükoos kui atsetaal | *α-glükoos kui alkohol* | *glükosiid (maltoos)*

Kahest monosahhariidist moodustunud glükosiide (atsetaale) nimetatakse **disahhariidideks**. Eetriga sarnast atsetaalifunktsiooni, nn. hapniksilda kahe molekuli vahel nimetatakse ka **glükosiidsidemeks**. See ei ole küll eriti korrektne nimetus, kuid biokeemias ja looduslike ühendite keemias valdavalt kasutusel.

Kõige tuntumad disahhariidid on:

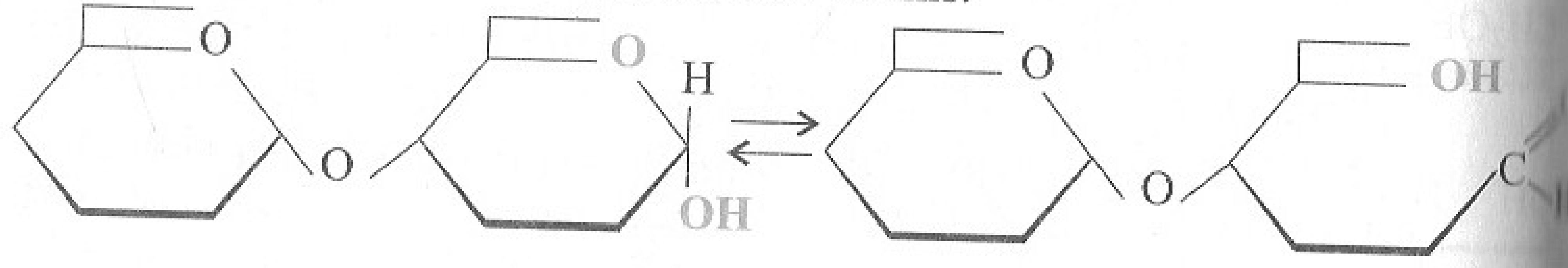
sahharoos	glükoos + fruktoos	roo- või peedisuhkur (tavaline suhkur)
maltoos	glükoos + glükoos	linnasesuhkur
laktoos	galaktoos + glükoos	piimasuhkur

Hapetega keetmisel või ensüümide toimel hüdrolüüsuvad kõik disahhariidid monosahhariidideks, see on glükosiidi moodustumise pöördreaktsioon (võrdle atsetaali moodustumise ja hüdrolüüsiga, p. 7.2.).

Kui nummerdad maltoosi tekkereaktsiooni võrrandis kõigis tsüklites süsiniku aatomid, võid veenduda, et reaktsioonis osalesid ühe glükoosi molekuli 1. süsiniku juures olev hüdroksüülrühm (poolatsetaalne hüdroksüülrühm) ja teise molekuli 4. süsiniku hüdroksüülrühm (alkoholirühm). Sel juhul öeldakse, et moodustus (1-4)-glükosiidne side. Seda võib käsitleda ka lihtsalt nii, et nn. glükosiidne side ühendab tsüklite 1. ja 4. süsiniku aatomi omavahel. (1-4)-side on sahhariidide puhul kõige tavalisem, kuid esineb ka teistsuguseid glükosiide. Näiteks sahharoosi molekulis on tegemist (1-1)-glükosiidse sidemega, s.t. omavahel reageerisid mõlema molekuli poolatsetaalsed hüdroksüülrühmad. Niisugune erinevus on oluline.

8

Nimelt võib see tsükkel, mille poolatsetaalne hüdroksüülrühm on vaba, ava-da, s.t. osa molekulist võib olla lahtises vormis:



Nagu teada, võivad karbonüülrühma reaktsioonid (oksüdeerumine jm.) toimu-da vaid lahtise vormiga.

Maltoos ja laktoos oksüdeeruvad kergesti (neid nimetataksegi redutseerivateks disahhariidideks), kuna nende ehituses on (1-4)-glükosiidne side ja ühe tsükli pool-atsetaalrühm on vaba. Sahharoos seevastu ei ole redutseeriv suhkur, tema osapoo-led on ühendatud (1-1)-glükosiidse sidemega, seega puudub vaba poolatsetaalrühm ja tsükkel ei saa avaneda. Alles sahharoosi hüdrolüüsil tekivad poolatsetaalsed vor-mid ja avanedes võivad need redutseerida.

Maltoosi toodetakse tärklise ensümaatilise töötlemise teel, vahel ka otse li-nastest. Nagu enamik disahhariide, lahustub ta vees hästi ja on magusa maitsega. Hüdrolüüsil moodustub glükoos.

Laktoos sisaldub piimas. Ta on vähem lahustuv ja vähem magus kui teised di-sahhariidid. Disahhariidide omastamiseks organismis tuleb need eelnevalt hüd-rolüüsida monosahhariidideks. Kõigil organismidel on eri disahhariidide jaoks omaette ensüümid. Mõnel indiviidil võib geneetilistel põhjustel mingi ensüüm puu-duda või valmistatakse seda liiga vähe. Näiteks osal inimestest, eriti täiseas, on puudu laktoosi hüdrolüüsivat ensüümi laktaasi. Eestlaste hulgas on selliseid li-kolmandik, lõunapoolsetel rahvastel enamgi, kes rõõska piima ei talu. Kui laktoos jääb omastamata, tekitab ta soolestikus käärimist. On ka inimesi, kel puudub ensüüm, mis muundab galaktoosi glükoosiks. Sel juhul koguneb galaktoos verre ja see võib esile kutsuda tõsiseid tervisehäireid.

Mõnel maal eraldatakse piimast laktoos ning asendatakse sahharoosi või mal-toosiga. Selline piim on küll kallim, kuid vastuvõetav geneetiliste puuetega inime-tele.

Sahharoos oli muistses Indias tuntud juba ammu enne meie ajaarvamist. Euroopas levis suhkur laiemalt alles sellel aastatuhandel. Algul tunti ainult roo-suhkrut. Suhkrupeedist hakati suhkrut tootma XVIII sajandil.

Sahharoos on kristalne aine, mis sulab 185 °C juures. Sellest kõrgemal algab dehüdraatimine, moodustuvad ka kondenseerunud ühendid, mis värvivad aine tu-mepruuniks ja annavad talle erilise maitse – saadakse karamell.

Sahharoosi hüdrolüüsil moodustub glükoos ja fruktoos. Seda segu nimetatakse **invertsuhkruks**. Kõige tuntum looduslik invertsuhkru lahus on mesi. Invert-suhkrut kasutatakse kondiitritööstuses ja jookide valmistamisel. Kasutatakse ka invertsuhkru ensümaatilist muundamist fruktoosiks, sest fruktoos on magusam kui sahharoos ja palju magusam kui glükoos. Nii kulub kondiitritoodete valmistami-seks vähem suhkrut ja need annavad tarbijale vähem kaloreid.

Oligosahhariidid koosnevad kolmest või enamast monosahhariidi jäägist. Looduses esineb mitmesuguseid trisahhariide jt. oligosahhariide.

8.4. POLÜSAHHARIIDID

Kui disahhariidiga ühineb veel üks monosahhariidi molekul, moodustub trisahha-riid. Trisahhariidist moodustub samal viisil tetrasahhariid. Kui monosahhariidi jää-kidest koosnev ahel saab pikemaks, on tegemist **polüsahhariidiga**. Polüsahhariid on kõrgmolekulaarne ühend, polümeer. Polümeeri molekul koosneb paljudest ühe-sugustest lülidest, kuid mitte kõiki polümeere pole võimalik lihtsal viisil lahutada monomeerideks. Kuigi sageli nimetatakse igasuguseid polümeeride moodustumise reaktsioone polümerisatsiooniks, tuleks selguse huvides vahet teha kahel erineval protsessil: polümerisatsioonil ja polükondensatsioonil.

Polümerisatsioon ranges tähenduses on monomeeride ühinemine sel viisil, et kasvava ahela otsas on väga aktiivne reaktsioonitsenter (radikaal, karbokatioon vms.), mis liitub järgmise monomeeri molekuliga ning moodustub uus aktiivne tsenter. See kestab kuni reaktsiooniahela katkemiseni. Sellised reaktsioonid on meile tuttavad alkeenide polümerisatsiooni juurest. Niisugused polümeerid on mõt-teliselt lahutatavad monomeerideks ja vahel ka tegelikult – kautšuk, pleksiklaas, polüstürool lagunevad kuumutamisel monomeerideks.

Polükondensatsiooni korral on iga üksiku vahereaktsiooni saaduseks püsiv ühend, mis võib küll edasi reageerida, kuid võib ka jääda selliseks. Lisaks eraldub polükondensatsiooni igal sammul vee molekul või mõni teine väike molekul. Ka polüsahhariidi moodustumisel eraldub igas vahereaktsioonis vesi. Sel põhjusel tu-lekski polüsahhariidi molekuli vaadelda koosnevana monosahhariidi jääkidest, kuigi monomeeriks on monosahhariid. Polüsahhariidi kui polümeeri molekuli lüli on see-ga „monosahhariid miinus vesi". Polükondensatsiooni tulemusena moodustunud

polümeer võib kuumutamisel küll laguneda, aga mitte monomeerideks. Polüsahhariidi hüdrolüüsil ühineb iga lüliga vee molekul ja niiviisi moodustuvad monomeerid – monosahhariidi molekulid. Polümeeri hüdrolüüs on polükondensatsiooni pöördreaktsioon.

Monosahhariide on võimalik ka laboratooriumis kondenseerida polüsahhariideks, kuid sel pole mõtet, sest loodus pakub meile hiigelkogustes mitmesuguseid polüsahhariide.

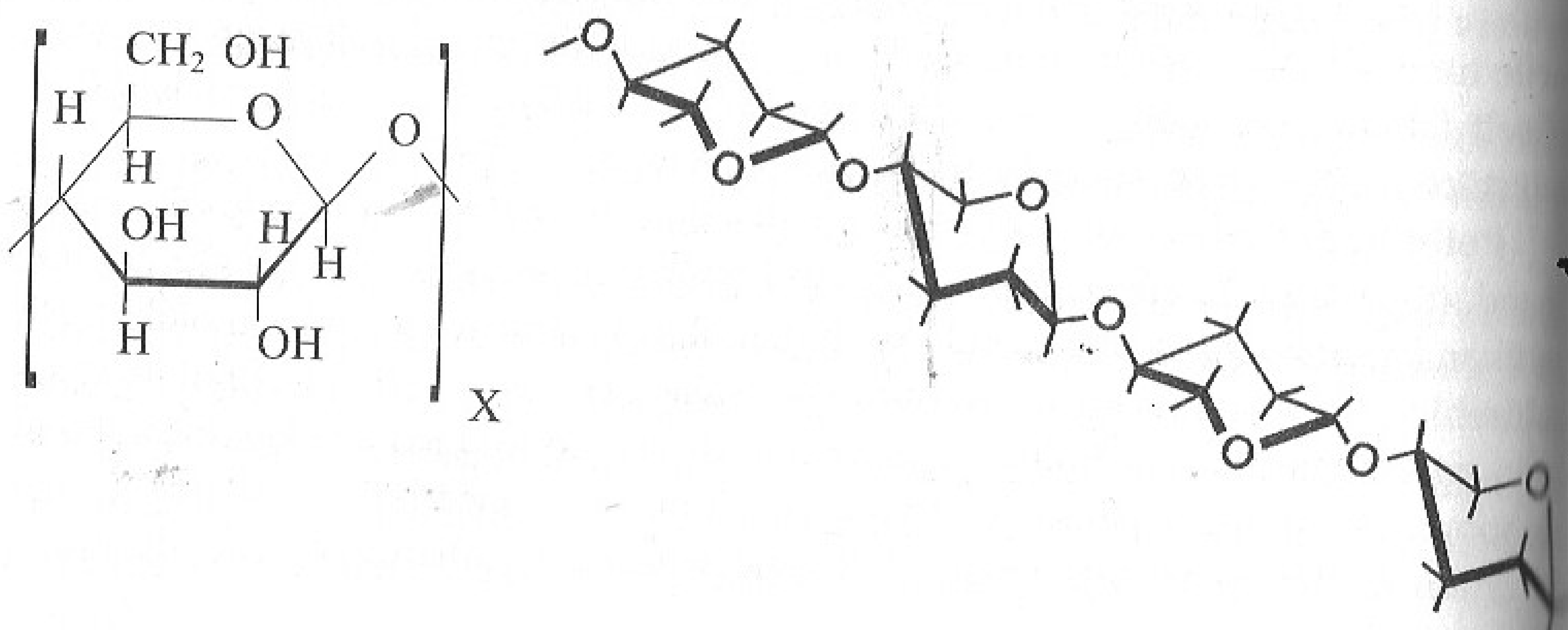
Tuntakse polüsahhariide, mis on moodustunud pentoosidest, heksoosidest, ühesugustest monosahhariidi molekulidest (homopolüsahhariidid) või erinevatest monosahhariididest (heteropolüsahhariidid) sarnaselt kopolümeeridele.

Üldjoontes võib polüsahhariidid jaotada kolme gruppi.

1. **Struktuursed polüsahhariidid**, millest bakterid, taimed, vetikad ja seened ehitavad oma rakukestad. Siia kuulub ka tselluloos.
2. **Varupolüsahhariidid**, mille kujul loomad ja taimed loovad energiavarusid. Need on eelkõige tärklis ja glükogeen.
3. Mitmesuguste **muude ülesannetega polüsahhariidid**, näiteks pektiinid puuviljades ja marjades, mis tekitavad tarretisi. Tarretiste ja marmelaadi valmistamiseks kasutatakse ka vetikatest saadavaid agarit, agaroosi või algiini. Neid polüsahhariide tuleb eristada želatiinist, mis on valguline materjal.

Vaatleme lähemalt tselluloosi ja tärklist, mõlemad on glükoosi polümeerid.

Tselluloos on ehitatud (1–4)-sidemetega ühendatud β-**glükoosi** jääkidest. Sirge ahel koosneb mõnest tuhandest kuni 10 tuhandest lülist ja polümeeri molaarmass võib ulatuda üle miljoni ühiku.



Kuna igas glükoosijäägis on kolm vaba hüdroksüülrühma, ühinevad tselluloosi pikad molekulid omavahel vesiniksidemete abil. Nii moodustuvad tselluloosi kiud, mis ongi taimerakkude ehitusmaterjaliks. Tavaliselt on rakukestad ehitatud tselluloosist koos mitmesuguste lisanditega (teised polüsahhariidid jm.). Mõnedest taimedest on võimalik saada kõrge tselluloosisisaldusega pika makrokiuga materjale nagu puuvill või lina.

Tänu vabade hüdroksüülrühmade olemasolule on tselluloos hüdrofiilne. Ehkki tema suured molekulid vees ei lahustu, seostuvad vee molekulid tselluloosiga vesiniksidemete kaudu. Seepärast imavad tselluloositüüpi kiudained niiskust ja puuvillased või linased rõivad on mugavad ning hügieenilised kanda. Just sel põhjusel eelistatakse üha enam looduslikust materjalist riideid sünteetilistele, kuigi viimased on sageli odavamad.

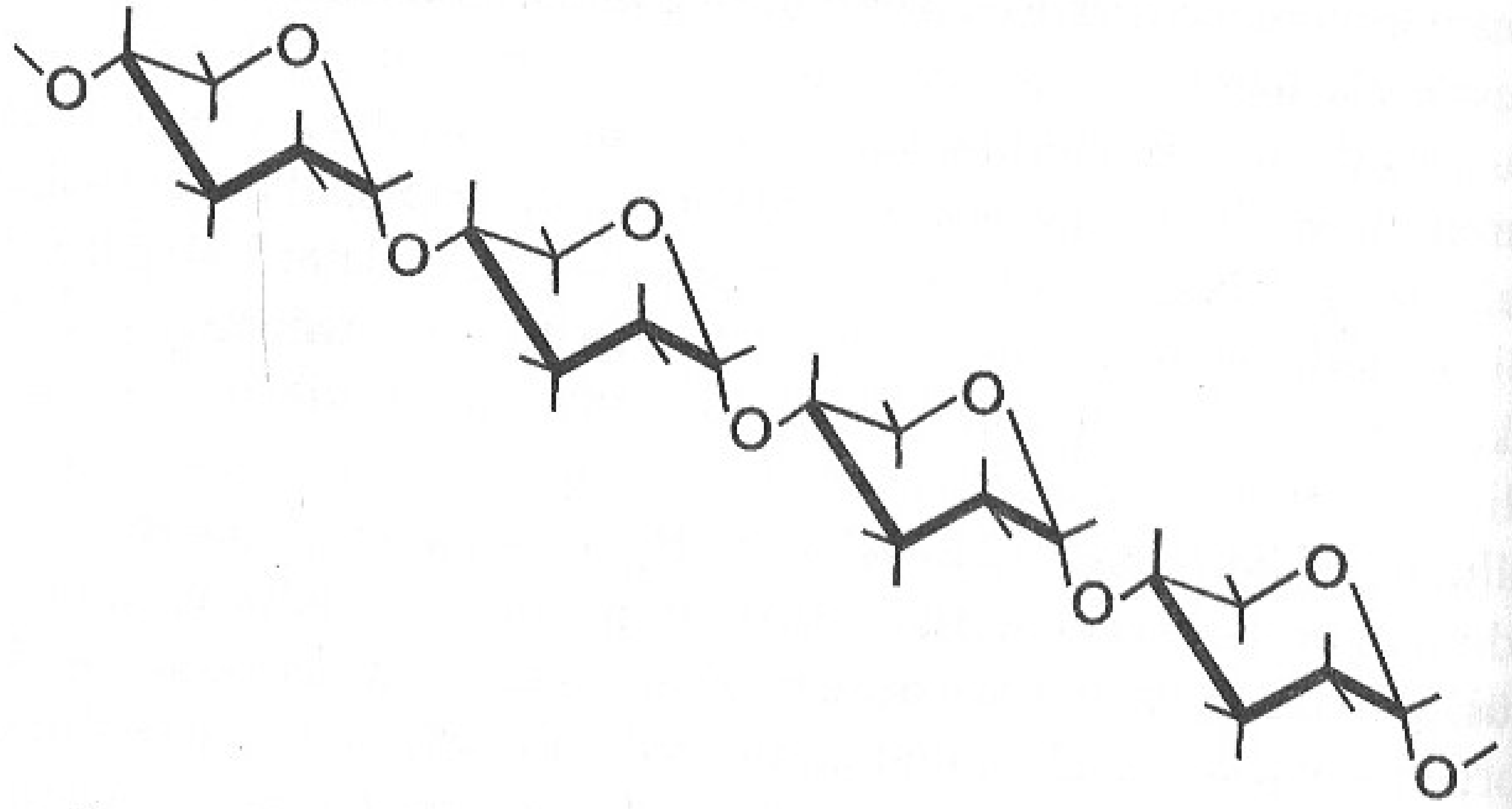
Tselluloosi hüdrolüüsil moodustuvad algul lühemad polümeeriahelad, need lagunevad oligomeerideks ja lõppsaaduseks on glükoos. Nii kulgeb ka ensümaatiline hüdrolüüs, mida katalüüsib ensüüm tsellulaas. Seda ensüümi ei ole ühelgi kõrgemast organismidest. Ainult teatud mikroobid lammutavad tselluloosi, mis on aga äärmiselt oluline Maa süsinikuringe seisukohalt, sest tselluloos on kõige levinum polüsahhariid. Rohusööjad loomad, eriti mäletsejad omastavad tselluloosi tänu oma seedetrakti mikrofloorale, mille koosseisus on hulgaliselt tselluloosi lagundavaid baktereid. Tselluloosist vabanev glükoos või selle osalise oksüdeerumise saadused imenduvad looma verre ja lähevad üldisesse ainevahetusse. Kui lehma maos hävivad temaga sümbioosis olevad bakterid, kas antibiootikumide üledoseerimise teel või muul viisil, ei suuda loom enam omastada taimset toitu. Ka inimene ei omasta tselluloosi, kuid mõningane kogus tselluloosi toidus on normaalseks seedimiseks vajalik.

Tselluloosil on suur majanduslik tähtsus. Ta on paberi, etanooli, mitmete tehiskiudude, lõhkeainete ja teiste materjalide tootmise lähteaineks.

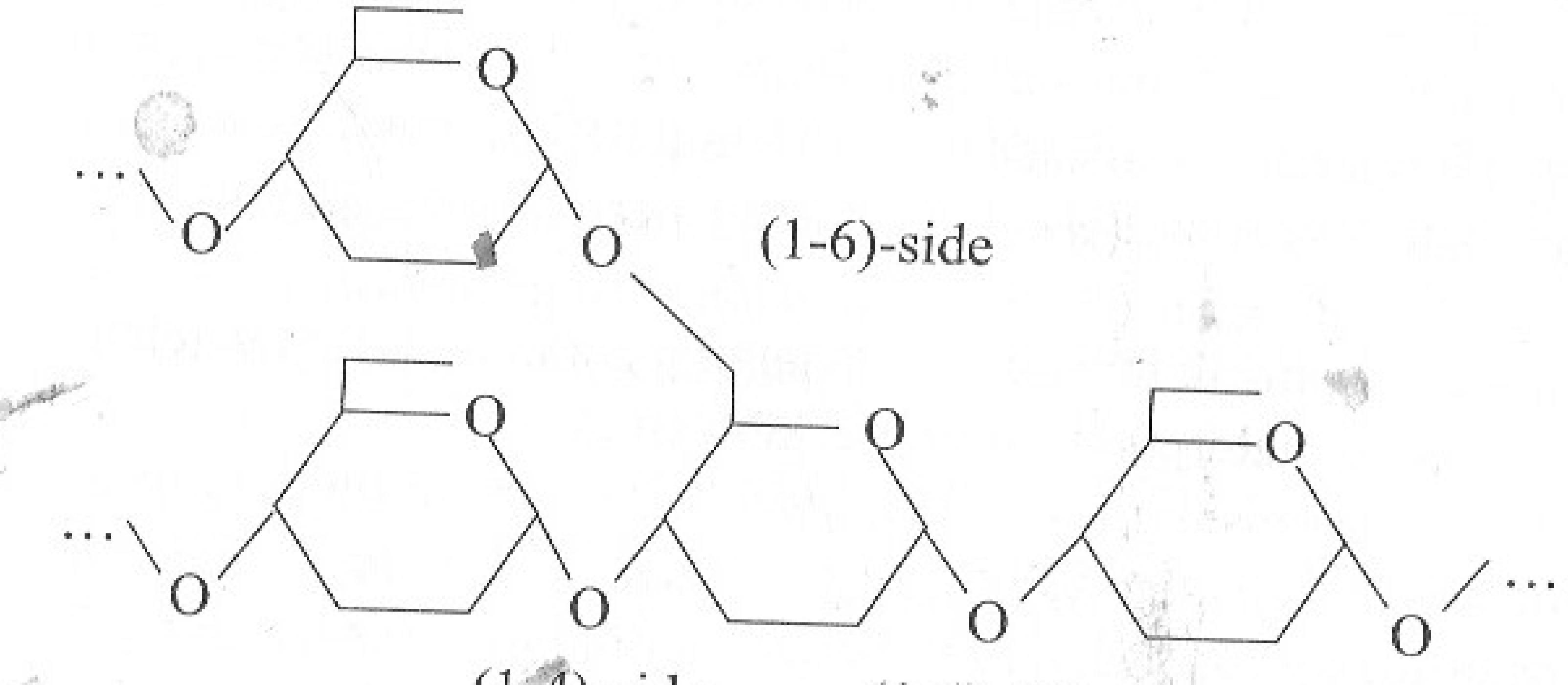
Tselluloosi toodetakse peamiselt okaspuude, kuid ka lehtpuude puidust. Peenestatud puitu keedetakse kas kaltsiumvesiniksulfiti $Ca(HSO_3)_2$ lahusega või naatriumhüdroksiidi ja naatriumsulfiidi lahusega. Sellise töötlemise eesmärgiks on kõrvaldada puidus esinevad kõrvalained hemitselluloos, ligniin jt. Need lahustuvad, tselluloos pestakse, pressitakse ja kuivatatakse.

Suurim tselluloosi tarbija on paberitööstus. Paber ei ole lihtsalt tselluloos. Odavam paber sisaldab vaid 25% tselluloosi ja suurel hulgal peenestatud puidumassi. Kvaliteetpaberile lisatakse hulgaliselt mitmesuguseid aineid, mis muudavad paberi tugevaks, valgeks, kauasäilivaks jne.

Tärklis, õigemini tärklised, on ehitatud α-**glükoosi** jääkidest. Tärklis on taimede varupolüsahhariid. Eristatakse kahte tärklise vormi: **amüloos** ja **amülopektiin**. Amülopektiiniga sarnane on nn. loomne tärklis **glükogeen**, mis on peamiselt loomsete rakkude ja loomorganismide varuaine, kuid leidub ka taimedes.

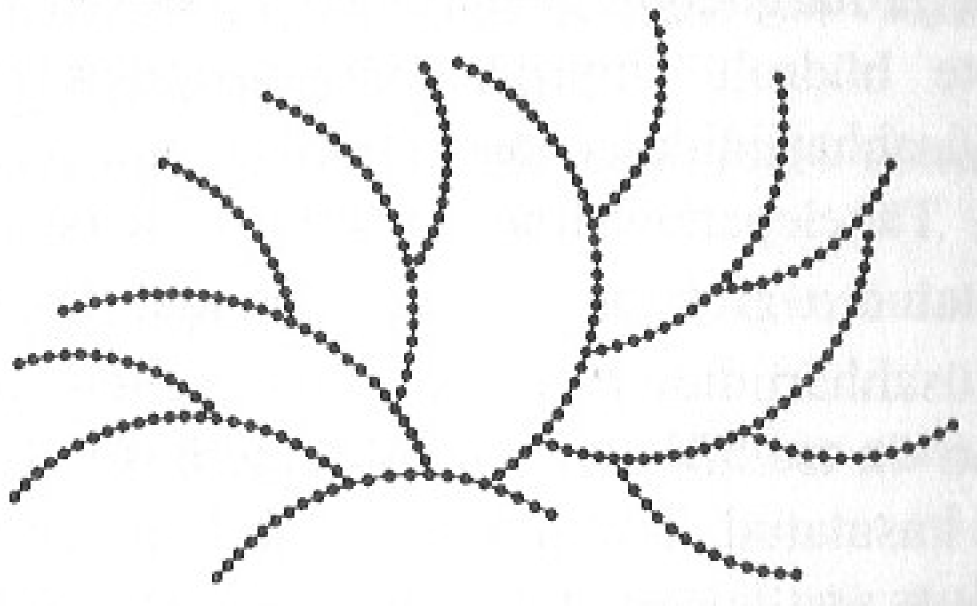


Peale selle, et tärklis moodustub α-glükoosist, on tselluloosiga võrreldes teiseks suureks erinevuseks tärklise polümeerahelate hargnemine. Kui ahelad on ehitatud (1-4)-sidemete abil, siis hargnemiskohtades on külgahelad seotud (1-6)-sidemete kaudu.



Hargnemiskohtade sagedus ja külgahelate pikkus määrab tärkliste omadused ja tingib nende jagunemise eri vormideks. Amüloosi ahelad on peaaegu täiesti hargnemata, kuid mitte sirged lihtsas mõttes. Amüloosi ahel on spiraalselt keerdunud, keskmiselt kuue glükoosi tsükliga keeru kohta. Kui joodi molekul haaratakse amüloosi spiraali sisse, moodustub sinist värvi ühend. Amüloosi värvusreaktsiooni joodiga kasutatakse tärklise tunnusreaktsioonina.

Amülopektiini ahel on tugevalt hargnenud. Hargnemised esinevad keskmiselt iga 8–9 glükoosijäägi järel. Külgahelad, mis on samasugused (1-4)-sidemetega ahelad, hargnevad omakorda. Niiviisi moodustub väga mahukas ruumiline struktuur. Amülopektiini molekulid on palju suuremad amüloosi molekulidest, molaarmass ulatub neil kümnete miljoniteni. Tärklises on tavaliselt 10–20% amüloosi ja 80–90% amülopektiini. Glükogeen on põhimõtteliselt sarnane amülopektiiniga, kuid on veelgi tihedamalt hargnenud ning tema molaarmass ulatub 100 miljonini.



Amülopektiini struktuur. Igale täpile vastab üks glükoosi jääk.

Tärklis on hüdroskoopne aine, kuid vees ei lahustu. Tärklis pundub vees ning kuumendamisel moodustab tärklisekliistri.

Tärklise hüdrolüüsil moodustub glükoos. Ahelate hargnemiskohtade (1-6)-glükosiidsed sidemed on püsivamad kui (1-4)-sidemed. Seepärast hüdrolüüsuvad (1-4)-sidemed, eriti alates ahelate otstest, kiiremini. Lõplikult hüdrolüüsimata segu koosneb **dekstriinidest**. Dekstriinide molekulid on väiksemad ning sisaldavad suhteliselt palju (1-6)-sidemeid. Võrreldes amülopektiini struktuuriga meenutab dekstriini molekul kulunud luuakontsu. Dekstriini kasutati varem ka liimide valmistamiseks. Dekstriinilahused emulgeeruvad hästi, seepärast asendatakse tänapäeva kondiitritööstuses vahtude ja kreemide valmistamisel koort ja munavalget osaliselt dekstriiniga, mis on odavam ning annab vähem kaloreid.

Dekstriinid moodustuvad ka leivaküpsetamisel ning neil on tähtis osa leiva kooriku moodustumisel, kuid kooriku pruun värv ning iseloomulik leivalõhn on seotud sahhariidide lagunemisega kõrge temperatuuri toimel.

Leiva struktuur on keeruline. Selle kujundavad nii valkude kui tärklise molekulid üheskoos. Leiva struktuuri iseärasustest oleneb väga suurel määral leiva kvaliteet. Seismisel leib vananeb või kuivab või toimuvad mõlemad protsessid koos. Leiva vananemine kulgeb kõige kiiremini umbes +2 °C juures. Amülopektiini hargnenud struktuur võtab selliseid konformatsioone, mida võiks kaudselt võrrelda ühmavarju kokkupanemisega. Leib muutub kõvaks ja tuimaks, kuigi ei pruugi kui-

vanud olla. Kuumutamisel „konformatsiooniline vihmavari" läheb lahti ning le muutub jälle peaaegu värskeks ja maitsvaks. Head kuivikud saadakse leiva kiir kuivatamisel küllalt kõrgel temperatuuril nii, et amülopektiini konformatsioonid muutu. Leiva säilitamiseks kasutatakse ka äkilist külmutamist. Siis ei jõua konfor matsioonid oluliselt muutuda ja kiirel ülessoojendamisel saadakse täiesti kvalitee ne leib.

Tärklis hüdrolüüsub samuti organismides. On olemas erinevad ensüümid si gete ja hargnenud ahelate lammutamiseks ja spetsiaalselt (1-6)-glükosiidsete sid mete hüdrolüüsimiseks. Organismides on samuti ensüümid tärklise ja tei polüsahhariidide sünteesimiseks.

Tähelepanuväärne on tärklise ja tselluloosi näiliselt tühine erinevus: üks o ehitatud α-glükoosi, teine β-glükoosi jääkidest. Ometi tingib see suured erinevus polüsahhariidide ehituses. Lisaks sellele on β-glükoos püsivam kui α-glükoos, sa muti on tselluloosi molekul jäigem. Evolutsiooni käigus on need erinevused hä ära kasutatud. Tselluloos kuulub tugevate ja kestvate makrostruktuuride koostiss Nende püsivuse kindlustab ka asjaolu, et β-glükoos on keemiliselt püsivam ja sa muti on õige püsiv β-(1-4)-glükosiidne side.

Tärklised ja glükogeen on energeetilised varuained. Tärklis lammutatakse to duks siis, kui seeme idaneb ja taim hakkab kasvama. Glükogeen salvestatakse li hastes ja eriti maksas. Kui loom teeb tööd (jookseb, võitleb vm.), pe glükogeenist hästi kiiresti vabanema glükoos, et varustada töötavaid lihaseid ene giaga. Selleks on vähem püsiv α-glükoos ning hargnenud ja seetõttu kergesti rü natavad glükogeeni molekulid eriliselt sobivad.

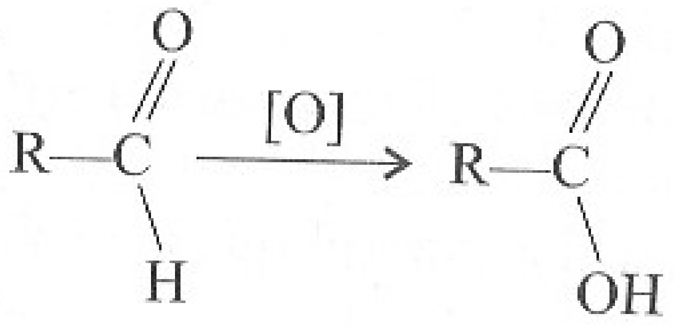
ÜLESANDED

1. Sõnasta lühidalt, mis on disahhariidid, oligosahhariidid, polüsahhariidid.
2. Võta lühidalt kokku disahhariidide tähtsamad keemilised omadused.
3. Võrdle sahharoosi ja glükoosi omadusi: värvus, lahustuvus ja maitse; oksüdeerijate ja redutseerijate toime; hapete ja leeliste toime. Kuidas neid katseliselt eristada?
4. Kas hüdrolüüsil moodustunud invertsuhkru kogumass on suurem või väiksem kui hüdrolüüsitud sahharoosi mass? Mitme protsendi võrra?
5. Kujuta struktuurselt maltoos ja laktoos ning kirjuta nende hüdrolüüsi võrrandid.
6. Mille poolest erinevad polümerisatsioon ja polükondensatsioon? Kummal viisil moodustuvad polüsahhariidid?
7. Loetle tselluloosi ja amülopektiini (või glükogeeni) erinevusi. Milline otstarve on neil ainetel looduses?
8. Kujuta tärklise ahela lõik ja sellega vesiniksidemete abil ühinenud vee molekulid.
9. Miks happepiisad söövitavad augud puuvillasesse riidesse, aga leeliselahuse pritsmed seda ei tee? Miks tärklis ja tselluloos hüdrolüüsuvad ainult hapete toimel? Mis toimub leelise lahuses? (Juhis: millised funktsionaalsed rühmad on ahelas?) Tselluloos pundub kanges leelise lahuses, sest tselluloosi kiududes polümeeriahelad lahutuvad üksteisest ja vee molekulid tungivad nende vahele. Miks? (Juhis: mis toimus hüdroksüülrühmadega leeliselahuses? Mis sai vesiniksidemetest?) Vormista vastus ka keemilises kirjas (võimalikult lihtsalt)!

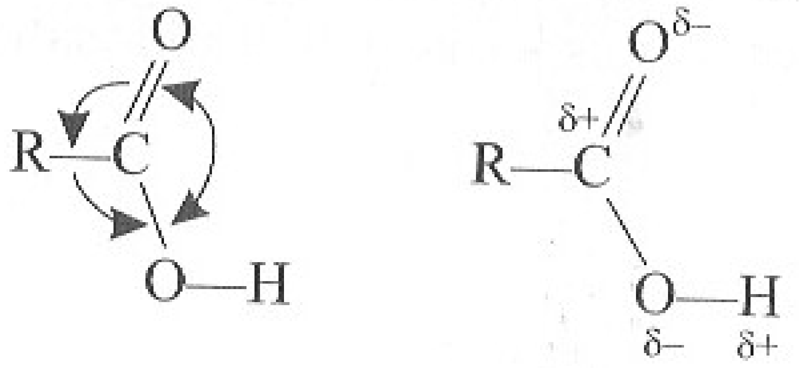
9 KARBOKSÜÜLÜHENDID

9.1. KARBOKSÜÜLHAPPED JA NENDE OMADUSED

Aldehüüdrühmas on süsiniku oksüdatsiooniaste +I. Aldehüüdid oksüdeeruvad kergesti ja järgmine stabiilne oksüdatsiooniaste on +III. Sellele vastab karboksüülrühm **–COOH. Karboksüülrühm on karboksüülhapete funktsionaalrühm.**

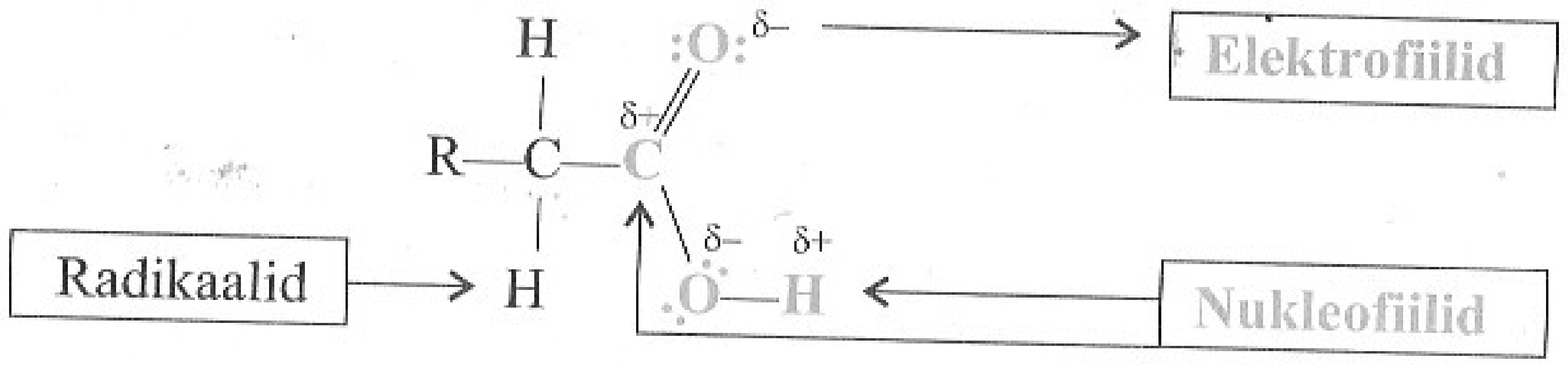


Karboksüülrühma struktuuris tunneme ära karbonüülrühma ja hüdroksüülrühma. Sellest on karboksüülrühma nimetus tuletatud: karbonüülrühm + hüdroksüülrühm = karboksüülrühm. Nüüd võime lihtsalt tuletada karboksüülrühma ehituse iseärasused: karbonüülrühma süsinik on ju sp^2-süsinik, järelikult on ta tasandiline, varasemast tuttav laengujaotus rõhutab sidemete polaarsust.



tasandiline, nurgad 120° polaarne

Ja lõpuks paneme paika reaktsioonitsentrid erinevate reagentide rünnete suhtes (nooled näitavad ründe suunda):



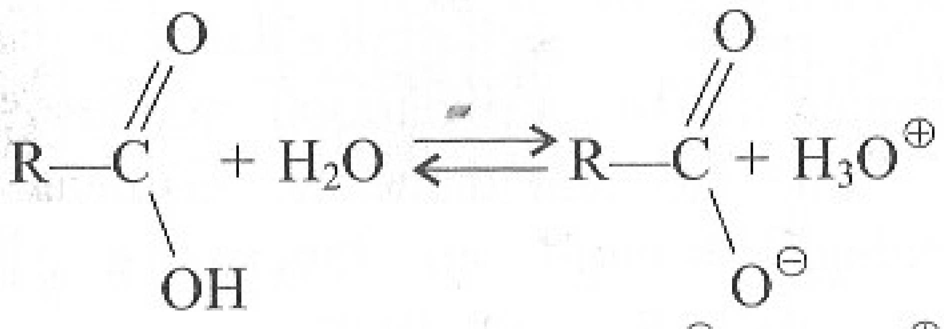
Näeme, et polegi vajadust neid tõdesid lausa pähe õppida, nad järelduvad varemõpitust loomulikul viisil. Ühele asjaolule tuleb siiski tähelepanu pöörata. Nimelt ei või karboksüülrühma omadusi käsitleda kui karbonüülrühma ja hüdroksüülrühma omaduste lihtsat summat. Need kaks rühma mõjutavad teineteist nii tugevasti, et karboksüülhapped ei käitu päriselt ei ketoonidena ega ka alkoholidena.

Karboksüülrühmas leidub kaks hapniku aatomit. Mõlemal on nukleofiilsustsenter, kuid nende omavaheline vastasmõju nihutab elektrontiheduse suuresti karbonüülsele hapnikule ja nii on see tsenter nukleofiilsem ja aluselisem. Reaktsioonide kulgemise ennustamisel peame seda arvestama.

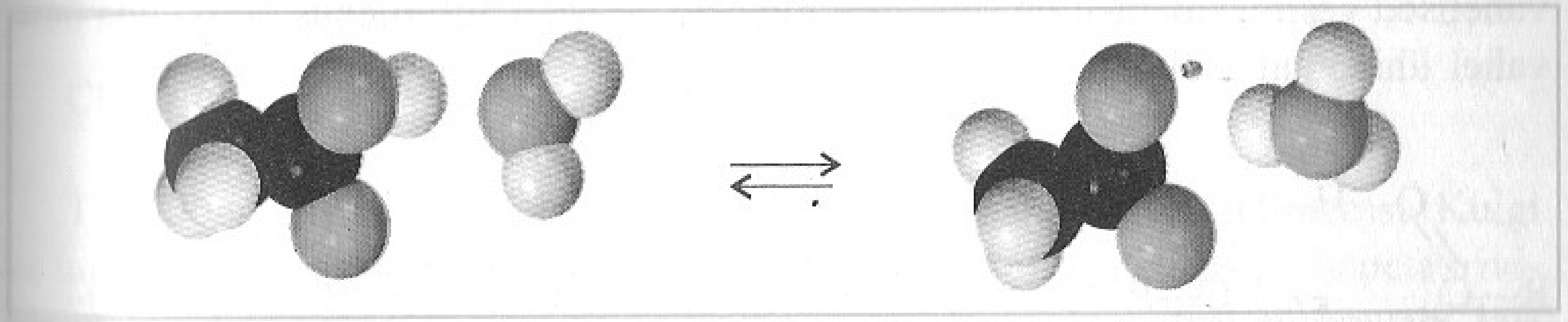
Karboksüülhapete kõige tähtsam keemiline omadus on muidugi happelisus, seda rõhutab nende nimetuski. Tõepoolest, ka kõige igapäevasemas kokkupuutes karboksüülhapetega – äädikhape, sidrunhape jt. – oleme kogenud, et tegemist on hapetega – nende vesilahused on hapu maitsega, mõned neist võivad isegi söövitavalt toimida. Karboksüülhapped on palju nõrgemad happed kui tuntud mineraalhapped soolhape, lämmastikhape, väävelhape, ent nad on siiski tugevamad süsihappest ning miljardeid kordi tugevamad happed kui alkoholid.

Sageli tuuakse karboksüülhapete happeliste omaduste põhjusena esile karbonüülrühma mõju hüdroksüülrühmale, mistõttu karboksüülrühmas asuv hüdroksüülrühm on palju polaarsem kui alkoholi molekulis ja seepärast dissotsieerub kergemini. See ei ole sugugi vale, kuid õigem on happelisuse põhjusi otsida mitte üksnes dissotsieerumata molekuli ehitusest.

Hape dissotsieerub siis, kui on võimalik prootonit üle anda mingile alusele.



$$ROH + H_2O \rightleftharpoons RO^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$



etaanhappe dissotsiatsioon

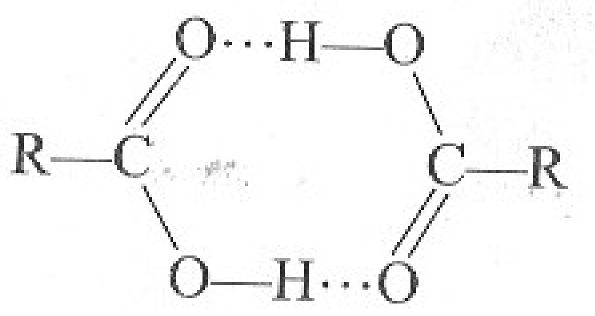
Tasakaalu asend (nihutatud paremale, nihutatud vasakule) iseloomustab hap tugevust. Nagu teame, on toodud tasakaaludest alkoholi happeline dissotsiatsio sedavõrd vasakule nihutatud, et alkoholi vesilahuses me vesinikioone kuidagi tõe tada ei suuda. Karboksüülhapete vesilahuse happelisust saame aga näidata tavali indikaatorpaberiga.

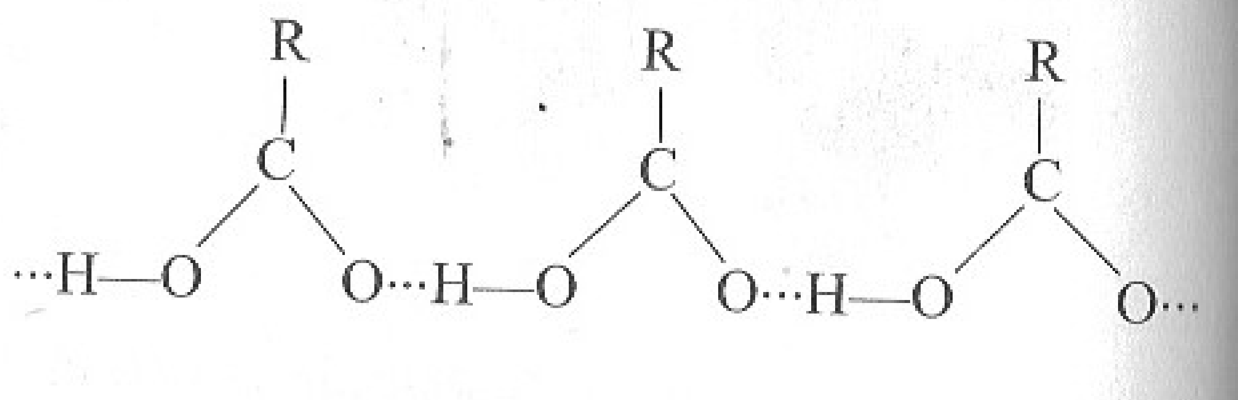
Kuid mis määrab tasakaaluasendi? Osakeste stabiilsus. Loomulikult on tas kaal nihutatud madalama energiaga, stabiilsema oleku poole. Vesilahuses on ioon stabiliseeritud vesiniksidemete moodustumise tõttu, vastasel korral poleks mingis gunegi dissotsiatsioon mõeldav.

Edasi võrdleme alkoholaatiooni (alkoholi aniooni) ning karboksüülaatioo (karboksüülhappe aniooni) ehitust. Alkoholaatioonis asub negatiivne laeng hapnik aatomil. Öeldakse ka, et laeng on lokaliseeritud hapniku aatomile. Karboksüla ioonis on tegemist erilise olukorraga. Tänu karbonüülrühma π-orbitaali osavõtu on laeng jaotunud kahe hapniku aatomi vahel sedavõrd ühtlaselt, et pole võima eristada, milline hapniku aatom oli algul karbonüülne hapnik, milline hü roksüülrühma oma. Sellist olukorda nimetatakse laengu delokalisatsiooniks. Pilt kult väljendudes võiks sel juhul öelda, et laeng on laiali määritud mitme aatom vahel.

Jäta meelde, et igasugune **laengu delokalisatsioon on energeetiliselt kasul stabiliseerib osakest**. Sel põhjusel on karboksülaatioon palju stabiilsem alkoho laatioonist ja sellest järgneb, et karboksülaatioon moodustub eelistatumalt, võrrel des alkoholaatiooniga. Meie aga täheldame eksperimentaalset fakti, et karbok süülhapped on alkoholidega võrreldes palju tugevamad happed.

Karboksüülhapete füüsikalised omadused on määratud nende molekulide võimega moodustada tugevaid vesiniksidemeid. Karboksüülhapete molekulide vahelised vesiniksidemed on sedavõrd tugevad, et isegi auruolekus võib leida oma vahel ühinenud molekule.





Sel põhjusel on karboksüülhapped võrdlemisi kõrgete keemistemperatuuridega vedelad või tahked ained. Väikese süsiniku aatomite arvuga happed on veest tihedamad. Süsinikahela pikenedes tihedus kahaneb ning happed on veest „kergemad". Samas suunas väheneb ka lahustuvus vees.

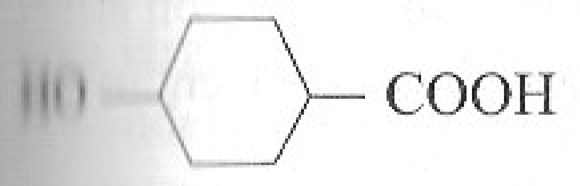
Karboksüülhapete toksilisus on eelkõige seotud nende happelisusega. Vees mittelahustuvad karboksüülhapped ei saa organismi sattununa oma happelisust ilmutada ning on seepärast ohutud. Mõned karboksüülhapped on mürgised või isegi väga mürgised seoses nende muundumisega organismis toksilisteks aineteks.

Karboksüülhappele nimetuse andmine on suhteliselt lihtne. Tüviühendi nimetusele lisatakse liide **-hape** (või dihape).

Karboksüülrühma süsinik loetakse tüviühendi ahelasse ja numeratsiooni alustatakse sellest süsinikust.

CH_3CH_2COOH	propaanhape
$CH_3CH_2CHClCOOH$	2-klorobutaanhape
$HOOC—CH{=}CH—CH_2CH_2COOH$	2-hekseendihape

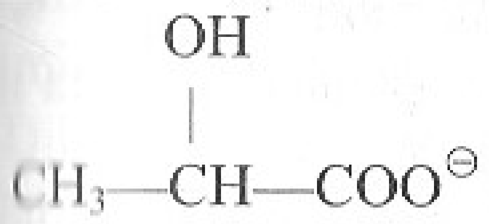
Kui karboksüülrühma süsinikku ei saa tüviühendi ahelasse võtta, näiteks tsükliliste ühendi korral, kasutatakse liidet **karboksüülhape**:



4-hüdroksütsükloheksaankarboksüülhape.

Karboksüülhape kui funktsioon on ülimuslik enamiku teiste funktsionaalrühmade suhtes. Halogeeni, hüdroksüülrühma, aminorühma, karbonüülrühma jt. esinemine karboksüülhappe ahelas tähistatakse vastavate eesliidete abil.

Karboksüülhappe aniooni nimetus tuletatakse happe nimetusest: liide **–hape** asendatakse liitega **–aat** (vastavalt dihape liitega –diaat ja karboksüülhape liitega karboksülaat).



2-hüdroksüpropanaat

CH_3COONa naatriumetanaat

Tegelikus elus kasutatakse valdavalt karboksüülhapete triviaalnimetusi. Kuigi see tundub algul raske olevat, on siiski tarvilik sagedamini ettetulevate hapete triviaalnimetused vähehaaval meelde jätta. Suur osa triviaalnimetusi meenutab, kus hape esineb või millest on esmakordselt saadud.

Keskaja alkeemikud said metaanhapet punaste sipelgate destilleerimise te
Sellest siis ka nimi, sipelghape. Etaanhape sisaldub äädikas, sealt äädikhape. Pii
hape, 2-hüdroksüpropaanhape, moodustub sahhariidide piimhappelisel käärimi
ning leidub hapupiimas, kuid samuti ka hapukapsa või hapukurgi vedelikus. Triv
aalnimetused on tavaliselt tõlgitud, seepärast on piimhape inglastel *lactic acid* (l
dina keele järgi), sakslastel *Milchsäure*, venelastel *молочная кислота* jne. Tul
harjuda veel sellegagi, et happe aniooni nimetus (soola nimetus) tuleneb tavali
ladinakeelsest nimetusest. Nii on sipelghape ladina keeles *acidum formicum* (*for
ca*-sipelgas) ja aniooni nimetus vastavalt formiaat, äädikhape vastavalt *acidum ac
ticum* ja anioon on atsetaat. Piimhappe anioon on laktaat, sidrunhappe anio
tsitraat jne.

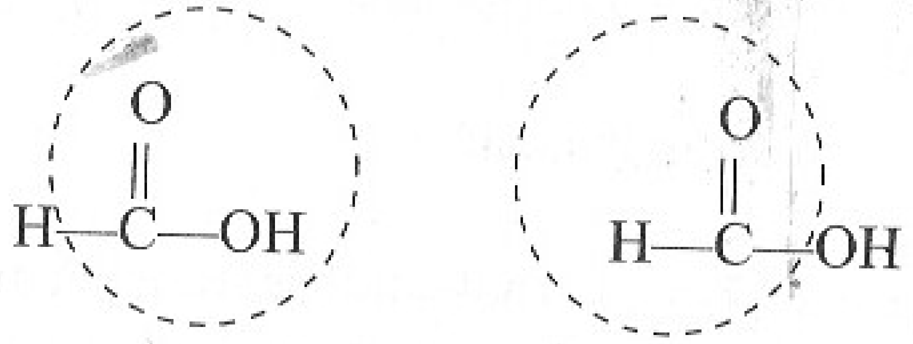
9.2. KARBOKSÜÜLHAPETE ESINDAJAID

Kuna karboksüülhappe molekulis võib olla mitmesuguseid asendusrühmi, on erin
vaid karboksüülhappeid erakordselt palju. Süsivesinikahela ehituse ja asendusrü
made järgi saab happeid liigitada ja rühmitada.

Vaatleme mõningaid karboksüülhappeid ilma eesmärgita kõiki struktuurival
meid meelde jätta. Olulisem on luua endale ettekujutus, millisesse liiki see või te
ne tuntud hape kuulub, s.t. millised tema omadused võiksid olla.

Metaanhape ehk **sipelghape** (anioon: formiaat) on terava lõhna ja ärritava to
mega mürgine vedelik, mida kasutatakse keemiatööstuses. Mesinikud kasutavad si
pelghapet kahjuritõrjeks. Kui me pole sipelghappega muul viisil kokku puutunu
siis nõgesekõrvetuses ning sipelgahammustuses oleme teda tunda saanud.

Metaanhape on kõige lihtsam karboksüülhape. Tema eripäraks on, et ta ilmu
tab ka aldehüüdide omadusi, olles näiteks hea redutseerija.



Metaanhape kui karboksüülhape ja kui aldehüüd.

Mis moodustub metaanhappe oksüdeerumisel?

Etaanhape ehk **äädikhape** (anioon: atsetaat) on igapäevaelus kõige tuntum ja kasutatavam karboksüülhape. Ta ei ole üldse mürgine. Veiniäädikat tundsid juba muinasrahvad: veini käärimisel õhu käes oksüdeerub etanool etaanhappeks. Etaanhapet kasutatakse tööstuses lahustina ning paljude keemiasaaduste valmistamiseks. Äädikas sisaldab 3–6% etaanhapet. Veevaba äädikhape külmub +16 °C juures ning moodustab jäätaolisi läbipaistvaid kristalle, seepärast nimetatakse kontsentreeritud äädikhapet (üle 99,5%) ka jää-äädikhappeks.

Rasvhapped kitsamas tähenduses on looduslike rasvade koostises olevad üle kümne paarisarvulise süsiniku aatomiga monohapped. Need võivad olla küllastunud või küllastumata, tavaliselt on süsivesinikahel hargnemata. Mõningaid neist vaatleme rasvade juures. Ajalooliselt nimetatakse rasvhapeteks ka madalamaid paaris või paaritu arvu süsinikega karboksüülhappeid, kuna esmalt leiti ka neid rasvades. Propaanhappe triviaalnimetus propioonhape tuleneb kreekakeelsetest sõnadest *protos* – esimene ja *pion* – rasv. Butaanhappe nimetus *võihape* kõneleb ise enda eest. Piimarasvas (võis) sisaldub tõepoolest ka 4–10 paarisarvulise süsinikuga happeid. Tavaliselt on küll madalamad rasvhapped, eriti paarituarvulised, rasvade lagunemise saadused ning nende ebameeldiv lõhn kujundab räästunud rasvade, higi või mustuse lõhna. Kaproonhape (C_6) ja kaprüülhape (C_8) on saanud oma nimetuse lõhu järgi (lad. k. *caper* – sokk). Kõigis mainitud lõhnasegudes sisaldub harilikult ka nendele hapetele vastavaid aldehüüde, mis ei lõhna sugugi meeldivamalt.

Rasvhapete (laiemas tähenduses) leelismetallide soolad lahustuvad vees hästi. Alates C_6 rasvhapetest nimetatakse nende soolasid seepideks.

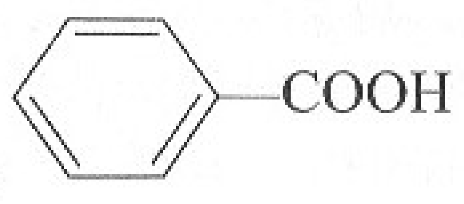
Dihapped on looduses üsna levinud. Lihtsaim neist on **etaandihape** ehk **oblikhape** HOOCCOOH (anioon: oksalaat). Oblikhape on mürgine aine. Teda leidub spinatis, hapuoblikas, rabarbris mitte küll ohtlikes kogustes, kuid tuleb siiski arvestada, et kaltsiumoksalaat on vees lahustumatu. Seepärast vähendab oblikhapperikaste toitude tarvitamine organismi kaltsiumivarusid ning soodustab neerukivide tekkimist.

Dihapete erinev toksilisus on näide sellest, et üksnes biokeemia tundmine võimaldab aru saada ainete mürgisusest. Ka propaandihape (maloonhape) on mürgine, kuid butaandihape (merivaikhape) on sisuliselt toitaine.

Küllastumata hapetest on olulisimad küllastumata rasvhapped. Neid vaatleme rasvade juures. Tehnikas on tähtsad propeenhape ehk akrüülhape ja metüülpropeenhape ehk metakrüülhape (vt. p. 6.4.).

Benseenkarboksüülhape ehk **bensoehape** (anioon: bensoaat) on lihtsaim aromaatne hape. Tema molekulis sisaldub aromaatne benseenituum. Aromaatsete ühenditega, millel ei pruugi üldse lõhna olla, tegeleme veidi hiljem. Bensoehape on

valge kristalne aine, mida kasutatakse keemiatööstuses, kuid ka konservandina (säilitusainena) E210. Ka bensoaadid (E211-213) on lubatud toiduainete säilitusainetena.



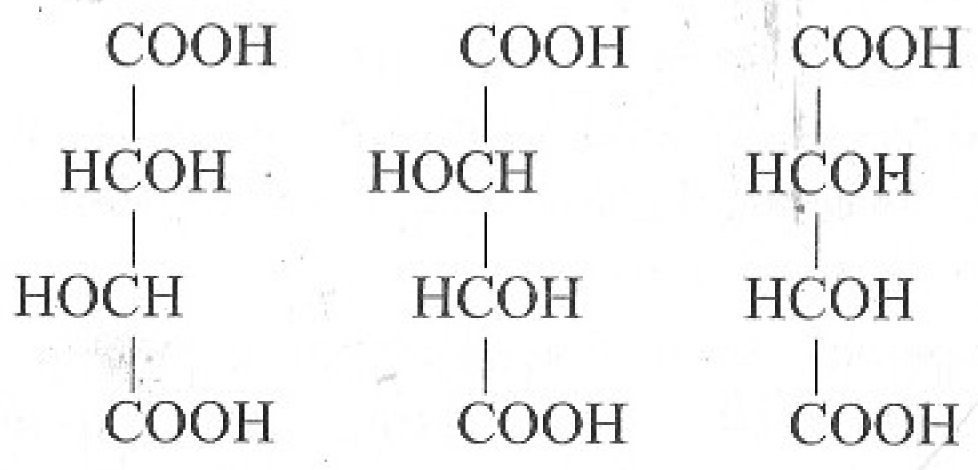
Asendatud karboksüülhappeid on palju. Vesiniku asendamisel halogeeniga viiakse happe molekulisse tugevalt elektronegatiivne rühm (aatom). Kui asendusrühm on karboksüülrühma lähedal, suurendab see märgatavalt happe happelisust. Kaugemal on mõju väiksem. Kloroetaanhape $CH_2ClCOOH$ on äädikhappest umbes sada korda tugevam, võrreldav vesinikfluoriidhappega. Trikloroetaanhape on täiesti tugev hape. Kõik halogenohapped on mürgised. Erakordselt mürgine on fluoroäädikhape (7 mg/kg on surmav). Märksa vähem toksilised, kuid mitte ohutud on difluoro- ja trifluoroetaanhape.

Aminohappeid vaatleme eraldi osas. Siinkohal loetleme mõningaid **hüdroksühappeid**, mis on looduses eriti arvukalt esindatud.

Piimhapet ehk **2-hüdroksüpropaanhapet** (anioon: laktaat) nimetasime juba eespool. Sarnaselt suhkrutega võib ka piimhappel olla kaks kuju, L ja D. Esimene neist tekib lihastes suure koormusega töötamisel. Pärast tugevat treeningut on lihaste valulikkus osaliselt tingitud ka piimhappest. Pikkamööda kantakse ta lihaskudedest välja ning oksüdeeritakse lõplikult. L- ja D-piimhappe segu moodustub piimhappelisel käärimisel mikroobide elutegevuse jääkainena. Mõlemal juhul on tegemist glükoosi mittetäieliku ainevahetuse saadustega.

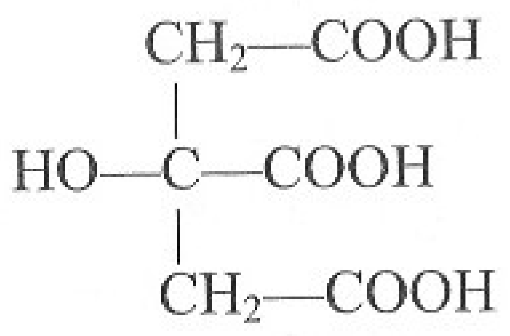
Õunhape ehk **hüdroksübutaandihape** (anioon: malaat) leidub puuviljades ja marjades. Ka õunhappel on kaks kuju, L ja D. Looduses esineb L-isomeer.

Viinhappel ehk **2,3-dihüdroksübutaandihappel** (anioon: tartraat) on koguni kolm kuju, kuid nende tähistamine on eelnevast erinev ning me jätame selle vahele. Isomeeride struktuurid on sellised:



Esimene kujutatud isomeeridest settib kaaliumvesiniksoolana veini laagerdamisel ning kannab siis viinakivi nimetust.

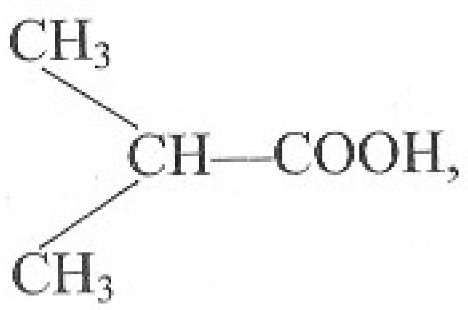
Sidrunhape ehk **2-hüdroksü-1,2,3-propaantrikarboksüülhape** (anioon: tsitraat) esineb mitte ainult sidrunites, vaid ka enamikes puuviljades ja marjades.



Sidrunhapet kasutatakse laialdaselt toitude ja jookide hapustamiseks (lisand E330). Selleks kõlbavad niisama hästi ka õunhape, viinhape, merivaikhape jt. toiduhapped, kuigi igaühel neist on pisut erinev maitse. Siin loetletud hapete maitset võib julgesti uurida.

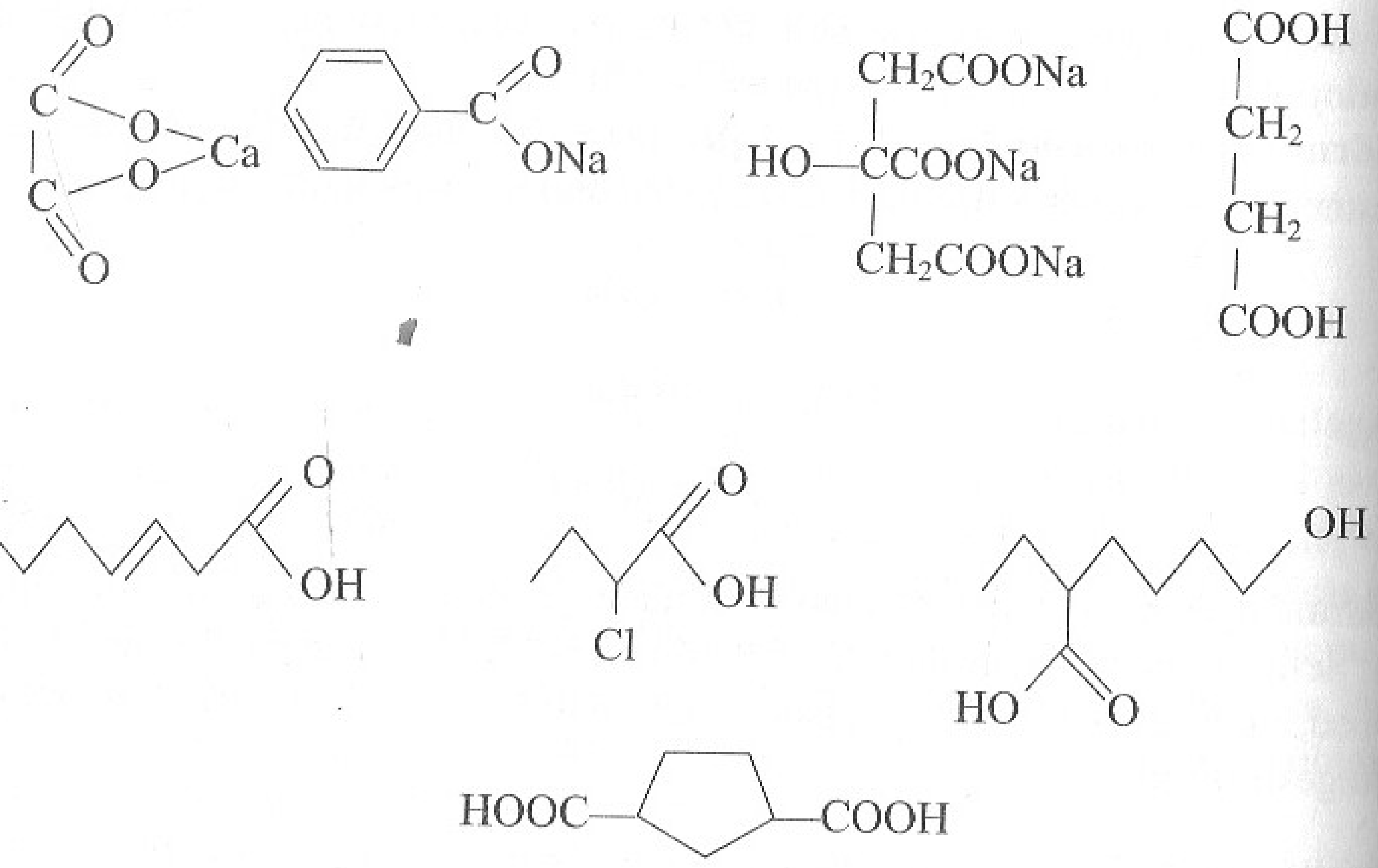
ÜLESANDED

1. Kuidas katseliselt kontrollida, et üks hape on teisest tugevam? Kuidas tõestada, et karboksüülhape on süsihappest tugevam? Kuidas näidata, et vees mittelahustuv karboksüülhape on hape?
2. Kirjuta etaanhappe reaktsioonid tsingiga, kaltsiumoksiidiga, naatriumkarbonaadiga, kaaliumetoksiidiga.
3. Võrdle C_1-C_6 hargnemata ahelaga küllastunud alkoholide ja karboksüülhapete füüsikalisi omadusi ja lahustuvust vees. Millega seletada sarnasust ja erinevusi?
4. Nimeta (ka triviaalnimetustega, kui leiad) järgmised ühendid:

$CH_3CH_2CH_2COOH$,  CH_3COOK, $HOOCCH_2COOH$,

9

ÜLESANDED



5. Joonista struktuurivalemid:
sipelghape, 9-oktadetseenhape (olehape, C_{18}), magneesiumformiaat, kaaliumvesiniktartraat, kaltsiumlaktaat, õunhape, trifluoroetaanhape

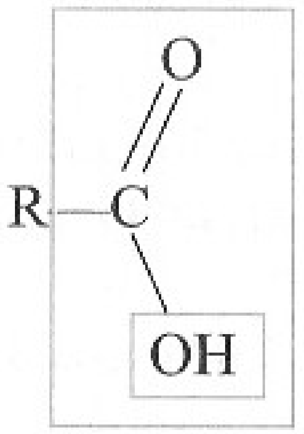
6. Kirjuta reaktsioonivõrrandid 2-hüdroksübutaanhappe ja 2-aminobutaanhappe saamiseks sobivast karboksüülhappest. Milline on see hape? (Kasuta nukleofiilset asendusreaktsiooni!)

7. Etaanhape lahustub eetris, kuid lahus ei ilmuta happelisi omadusi. Millega seda seletada? Kui etaanhappe eetrilahust suhu võtta, on sel hapu maitse. Kuidas seda seletada?

8. Kirjuta glükoosi etanooliks muundumise ja piimhappeks muundumise võrrandid. Võrdle oksüdatsiooniastmete muutusi. On need redoksprotsessid?
Need on anaeroobsed käärimisprotsessid ja seepärast ei saagi olla oksüdeerimisprotsessid. Struktuurimuutustega kaasneb ainete siseenergia kahanemine, mille põhjal mikroorganismid oma elutegevuseks vajaliku energia saavad.

9.3. ESTRID JA AMIIDID

Karboksüülhappe funktsionaalrühmas, karboksüülrühmas, asub karbonüülrühma kõrval hüdroksüülrühm.



Kui hüdroksüülrühma asendaks alküülrühm, oleks tegemist ketooniga $R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}R$. Kui seal asuks vesinik, oleks see aine aldehüüd $R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H$. Hüdroksüülrühm erineb alküülrühmadest ja vesinikust polaarsuse poolest, ta on elektronegatiivne rühm.

Paigutame mõtteliselt hüdroksüülrühma asemele teisi elektronegatiivseid aatomeid või rühmi. Nii saame konstrueerida uusi molekule, mis tõepoolest eksisteerivad ning kannavad iseloomulikke nimetusi.

karboksüülhappe kloriid (halogeniid)

ester

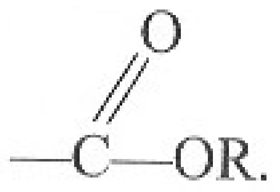
amiid

Selliseid **ühendeid, milles karbonüülrühm on seotud polaarse rühmaga, nimetatakse karboksüülhappe funktsionaalderivaatideks ehk –tuletisteks.** Nimetus vihjab sellele, et neid võiks käsitleda kui karboksüülhappe asendussaadusi. Formaalselt on see nii, kuid vahetult asendada hüdroksüülrühma teiste rühmadega

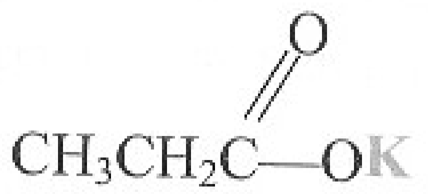
ei saa. Mõnede teiste rühmade omavaheline asendumine on siiski võimalik ja seda vaatleme allpool.

Karboksüülhappe **funktsionaalderivaatide** kõrval tunneme veel karboksüülhappe **asendusderivaate** ehk asendatud karboksüülhappeid, need on halogenohapped, hüdroksühapped, aminohapped jms. Ka funktsionaalderivaatidel võib olla asendatud süsivesinikahel.

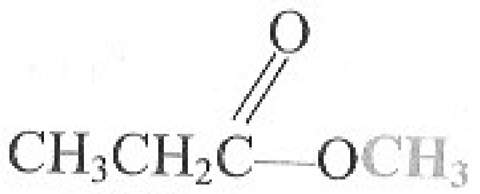
Karboksüülhappe funktsionaalderivaatidest on tähtsaimad estrid ja amiidid.

Estri funktsionaalrühm on niisiis .

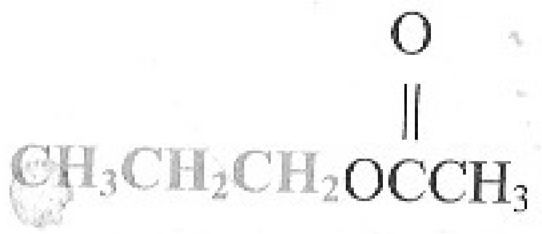
Estrite nimetused moodustatakse sarnaselt karboksüülhappe soolade nimetustega:



*kaalium*propanaat

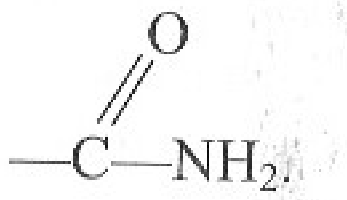


*metüül*propanaat

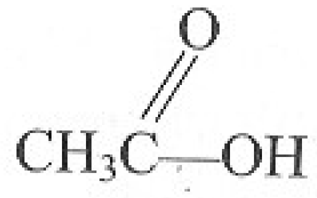


*propüül*etanaat ehk propüülatsetaat

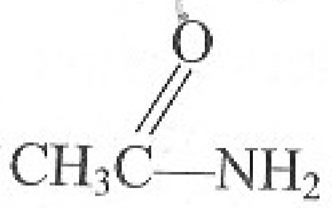
Estrid on vedelad või tahked ained, paljudel neist on meeldiv lõhn. Estrid iseenesest ei ole eriti mürgised, neil on vaid sageli narkootiline toime, kuid organismis lagunedes võivad mõnedest estritest tekkida väga mürgised ained.

Amiidi funktsionaalrühm on .

Amiidi nimetus moodustatakse karboksüülhappe nimetusest, asendades liite *–hape* liitega *–amiid*

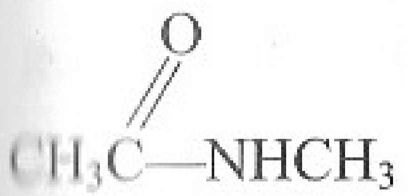


etaan*hape*

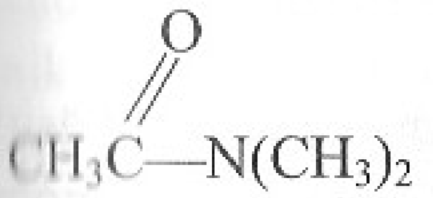


etaan*amiid*

Triviaalnimetuste kasutamisel kõneldakse happe amiidist: etaanamiid on siis äädikhappe amiid ehk atseetamiid. Amiidid võivad olla lämmastiku aatomi juures asendatud sarnaselt amiinidele:



N-metüületaanamiid



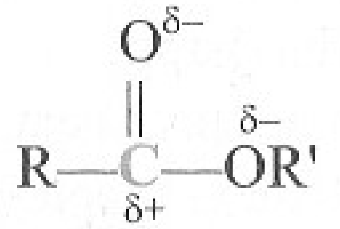
N,N-dimetüületaanamiid

Suur täht N sellistes nimetustes viitab asendusele lämmastiku aatomi juures.

Amiidid on tahked, tavaliselt värvusetud ained. Amiidid on enamasti mürgised, kahjustades eeskätt maksa.

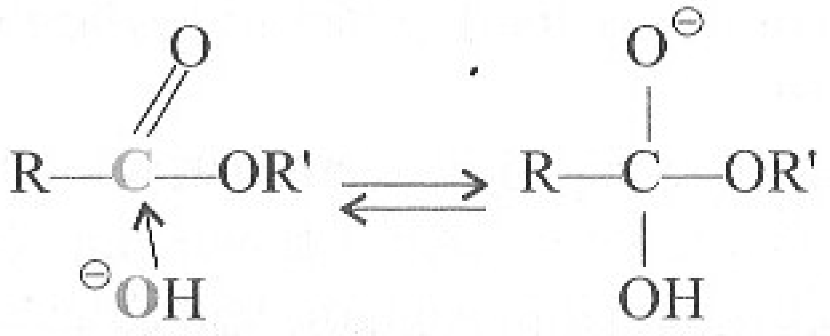
9.4. HÜDROLÜÜSIREAKTSIOONID

Vaatleme estri funktsionaalrühma elektronstruktuuri (laengute jaotust estri rühmas):

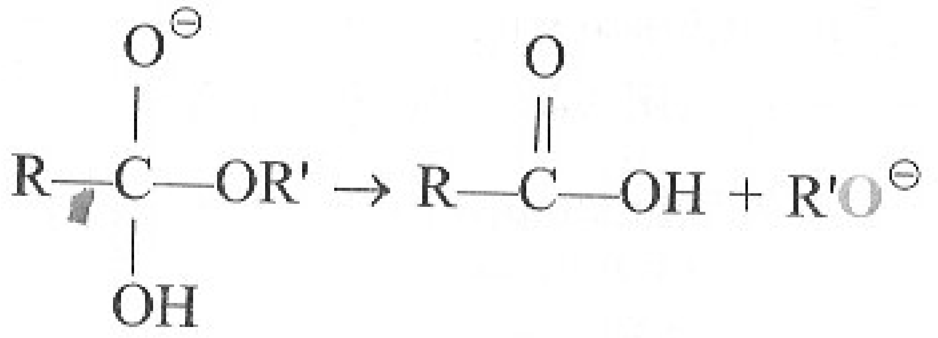


Näeme, et **karbonüülrühma süsinikul, nii nagu karboksüülrühmaski, on elektrofiilsustsenter.**

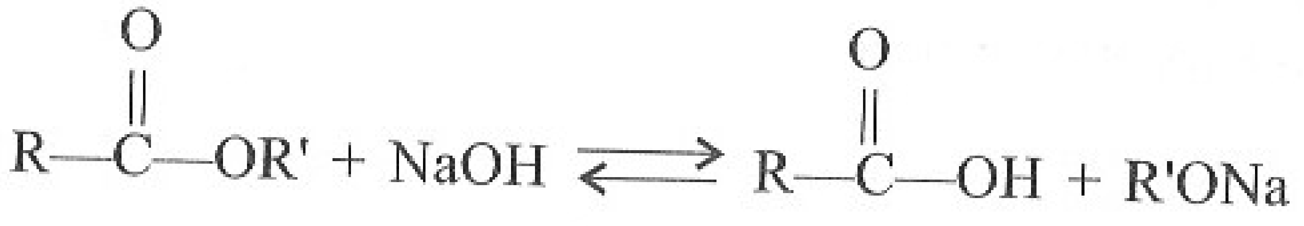
Lisame estrile leelise lahust. Hüdroksiidioon kui tugev nukleofiil ründab elektrofiilsustsentrit:



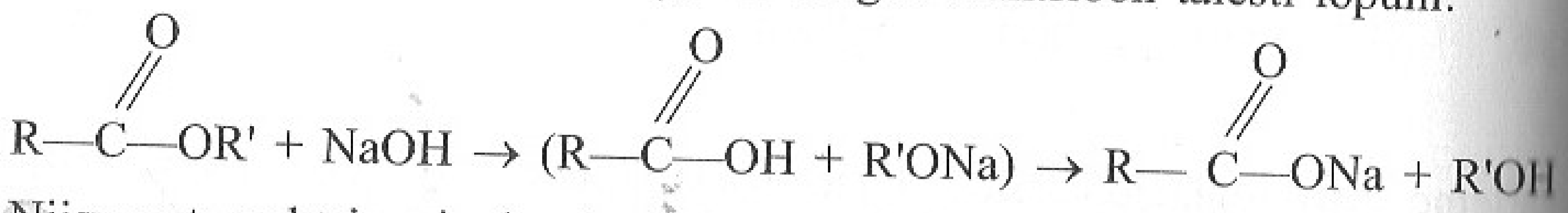
Moodustuv osake on väga ebapüsiv. Ta kas laguneb tagasi hüdroksiidiooniks ja estriks (siis pole reaktsiooni toimunud) või lahkub sellest osakesest alkoksiidioon (koos negatiivse laenguga!):



Pane tähele, et toimus midagi sarnast nukleofiilsele asendusele, mida käsitlesime varem (p. 3.3). Hüdroksiidioon on siin ründav osake ja alkoksiidioon moodustub lahkuvast rühmast. Kuna hüdroksiidioon ja alkoksiidioon on lähedase tugevusega nukeofiilid, peaksime kirjutama tasakaaluvõrrandi:



Kuna aga karboksüülhape reageerib alkoholaadiga (alkoholaat laguneb niisama hästi ka segus oleva vee toimel), siis kulgeb reaktsioon täiesti lõpuni:



Niisugust reaktsiooni nimetatakse **estri leeliseliseks hüdrolüüsiks**. Leelise vesilahuse toimel moodustub estrist happe sool ning alkohol. Seda reaktsiooni nimetatakse vahel ka estri seebistamiseks. Teatavasti nimetatakse pikema ahelaga rasvhapete soolasid seepideks ja ka meie igapäevast seepi valmistatakse rasva (mis on samuti ester) leeliselise hüdrolüüsi teel. Nõnda on seebi valmistamise protseduuri nimetus üle kantud igasugusele estri leeliselisele hüdrolüüsile. Tänapäeval on see nimetus hakanud keemias käibelt kaduma, kuid on kasutusel tööstuses.

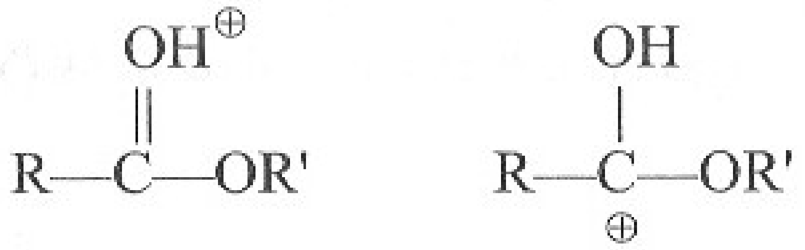
Kuigi eespool vaadeldud reaktsiooni nimetatakse hüdrolüüsiks, ei osale vee molekul otseselt selles reaktsioonis. Vesi on väga nõrk nukleofiil ja neutraalses vesilahuses kulgeb reaktsioon veega (hüdrolüüs) üliaeglaselt. Teine lugu on siis, kui lisame segusse veidi hapet.

Vesi reageerib estriga väga aeglaselt seepärast, et mõlemad ained on vähe reageerimisvõimelised – vesi on nõrk nukleofiil ja ester on nõrk elektrofiil. Kui muuta vähemalt üks neist, näiteks ester, aktiivsemaks, kulgeb reaktsioon palju kiiremini.

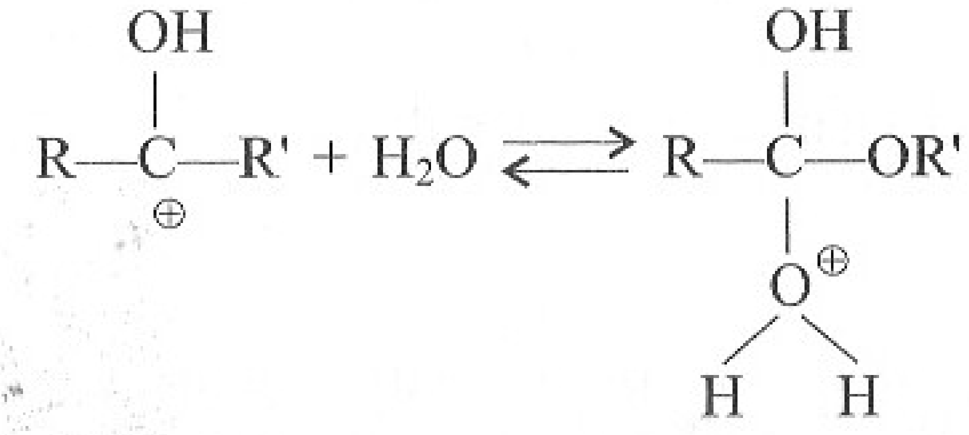
Happe lisamisel tõuseb lahuses vesinikioonide kontsentratsioon ning osa estri molekulidest seob endaga prootoni:

(I)

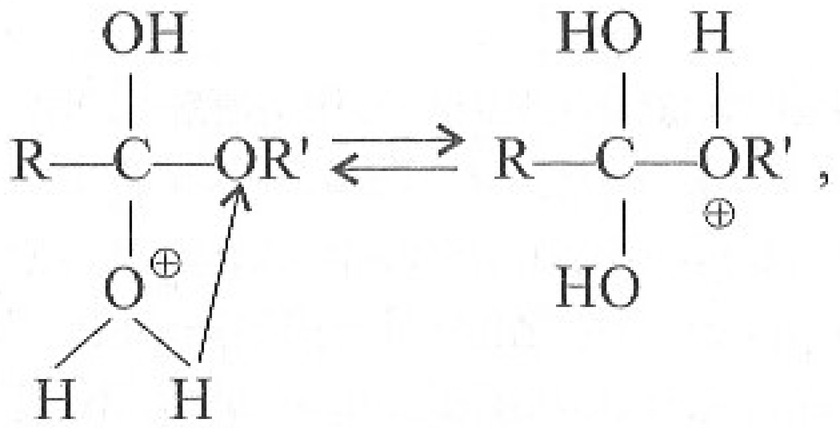
Öeldakse, et ester protoneerub. Jätame meelde, et nii estrites kui ka teistes karboksüülhappe funktsionaalderivaatides, kaasa arvatud amiidid, on karbonüülrühma hapnik kõige aluselisem (nukleofiilsem) tsenter. Sel põhjusel liitub prooton karbonüülse hapnikuga ning tekitab tugevalt elektrofiilse osakese. Selle ehitus (laengu paigutus) on midagi vahepealset järgmistele kujutistele:



Igal juhul on nõrk nukleofiil vesi nüüd väga aldis sellise tugeva elektrofiiliga liituma:

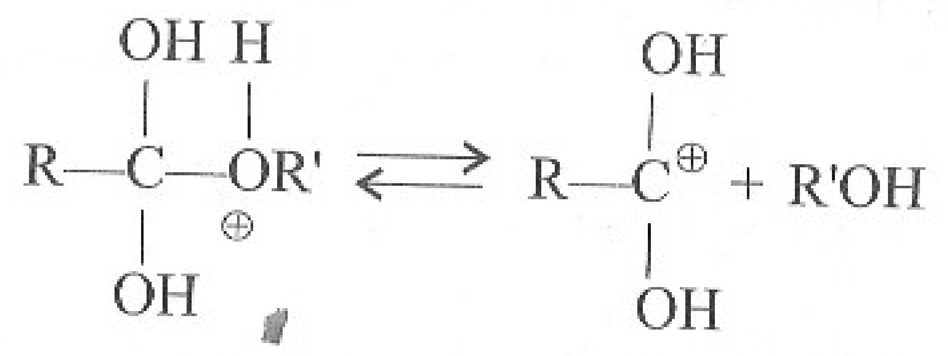

(II)

Kui ühinenud vee molekuli vesinik (prooton) kandub üle alkoksiidrühmale


(III)

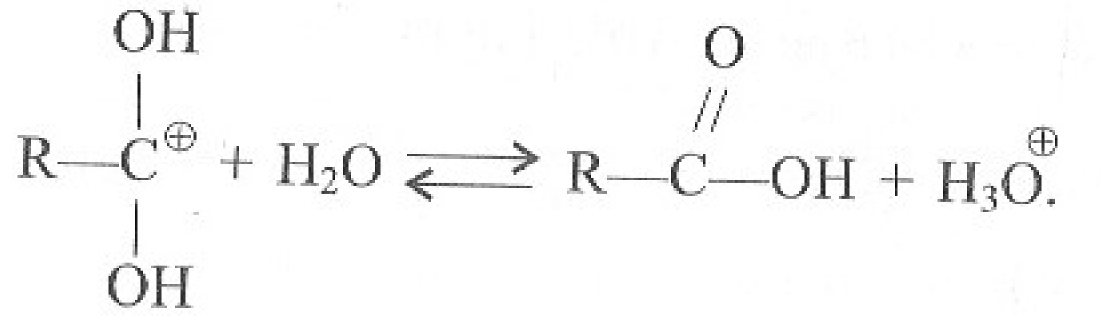
moodustub viimasest hea lahkuv rühm – alkohol. Meenuta, et alkohol on nõrk nukleofiil, alkoksiidioon aga väga tugev. Tugev nukleofiil ei suvatse kergesti lahkuda, küll aga teeb seda nõrk nukleofiil, näiteks vesi, alkohol või ka halogeniidioon.

Nõnda siis:



(IV)

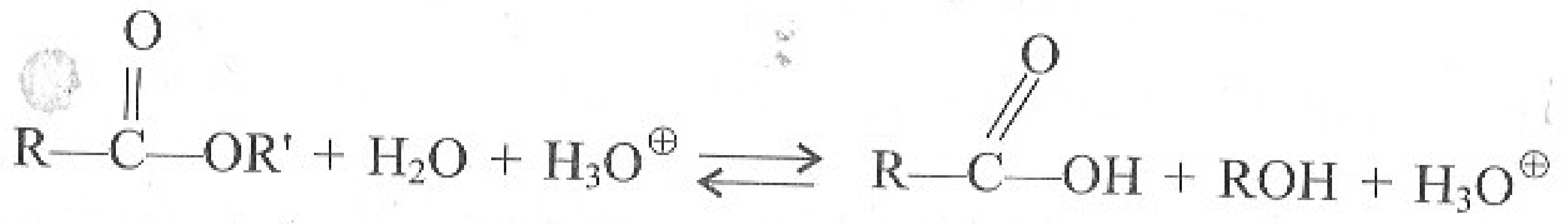
Järelejäänud positiivse laenguga osake ei ole püsiv ning annab prootoni ära segus olevale veele:



(V)

Näeme, et esimeses reaktsioonis estriga liitunud prooton vabanes viimases reaktsioonis. Samal ajal oli prooton vajalik estri molekuli elektrofiilsuse tõstmiseks. Sel teel reaktsioon kiirenes oluliselt. Järelikult on prooton (hape) selles reaktsioonis katalüsaatoriks.

Võtame kokku eespool kirjutatud reaktsioonid:



Estri happeline (hapekatalüütiline) hüdrolüüs kulgeb happe ja alkoholi moodustumisega. Reeglina kasutatakse katalüsaatoriteks tugevaid happeid, nt. väävelhapet.

Vaatleme nüüd eespool toodud reaktsioonide jada tagantpoolt ettepoole ja iga üksikut neist paremalt poolt vasakule kulgevana. Viimases (V, nüüd esimeses) antakse prooton karboksüülhappele, edasi liitub selliselt aktiveeritud osakesega nõrk nukleofiil alkohol (IV). Prooton läheb üle hüdroksüülrühmale (III) ja sel viisil moodustunud hea lahkuv rühm (nõrk nukleofiil) vesi eraldub (II). Prooton (katalüsaator) antakse lõpuks ära (I) ning leiame, et karboksüülhappest ning alkoholist moodustus ester. Seda reaktsiooni katalüüsis hape (prooton).

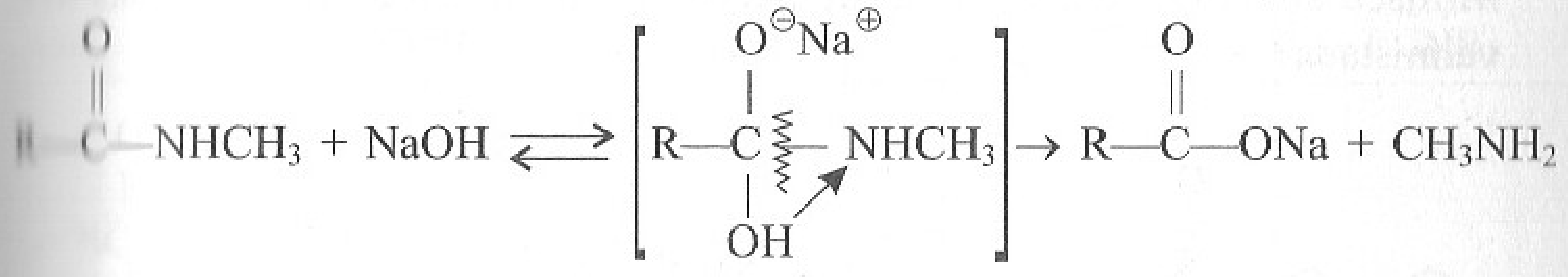
Järeldame, et **estri moodustumine ja estri hüdrolüüs on hapekatalüütiline pöördreaktsioon (tasakaalureaktsioon).** Et saada estrit kõrge saagisega, tuleb

tasakaal nihutada estri tekke suunas, võttes kas alkoholi või hapet suures liias või kõrvaldades moodustuv vesi reaktsioonisegust. Meenutame, et katalüsaatori juuresolek ei muuda tasakaalu asendit, see vaid kiirendab tasakaalu saabumist.

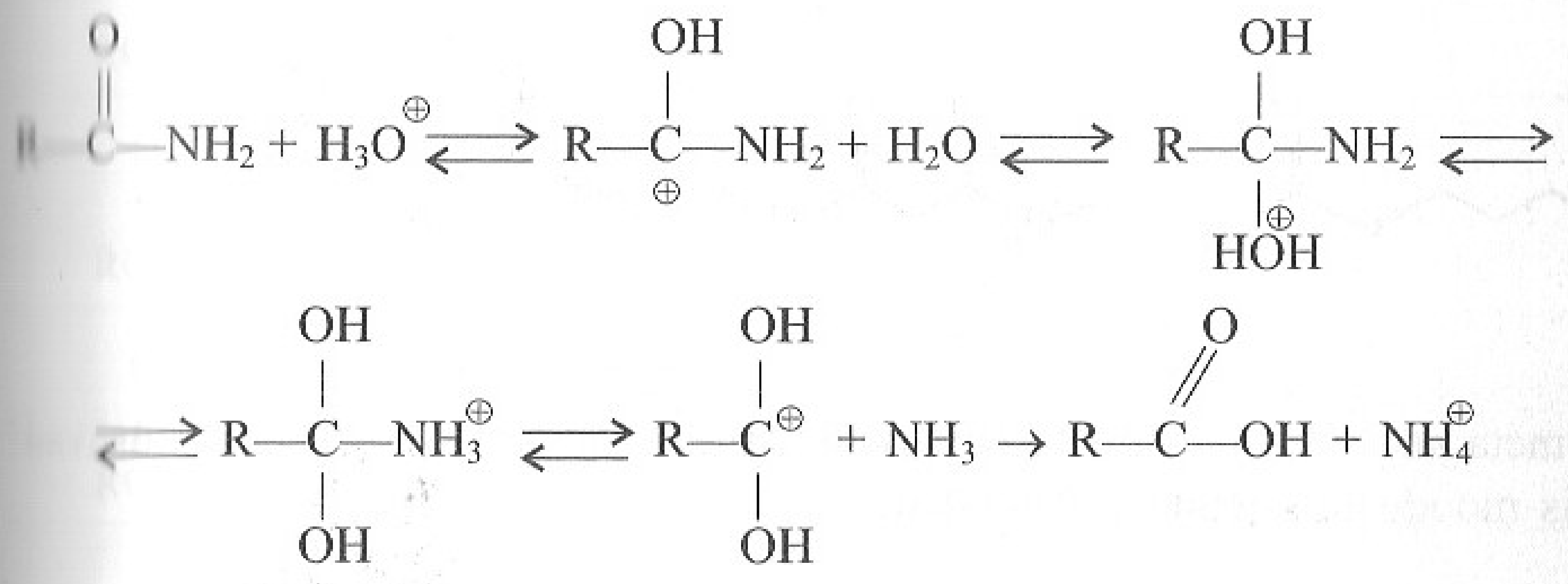
Võrdle viimast arutelu aruteluga punktis 6.3.!

Sarnaselt kulgevad ka amiidi hüdrolüüsireaktsioonid.

Amiidi leeliseline hüdrolüüs:

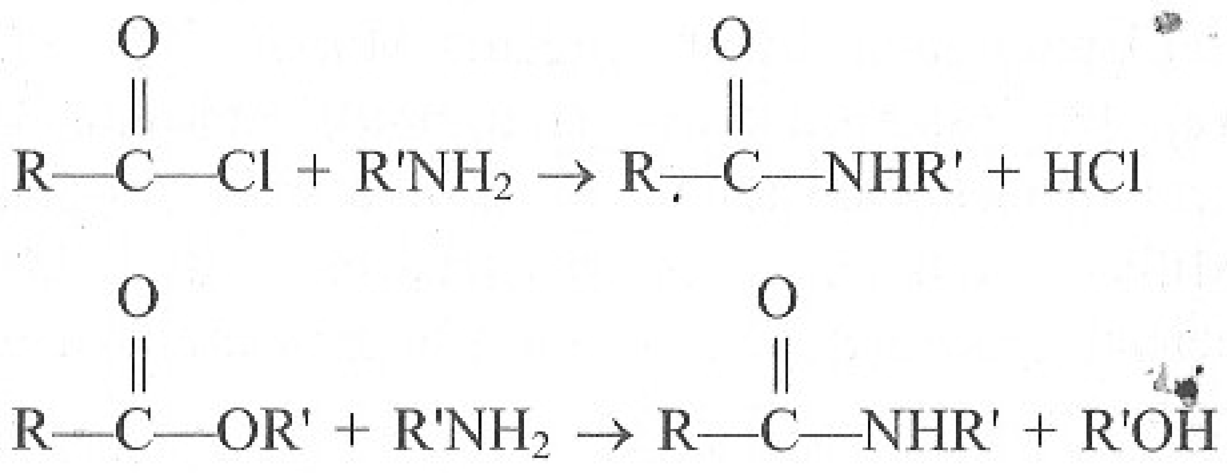


Amiidi happeline hüdrolüüs:



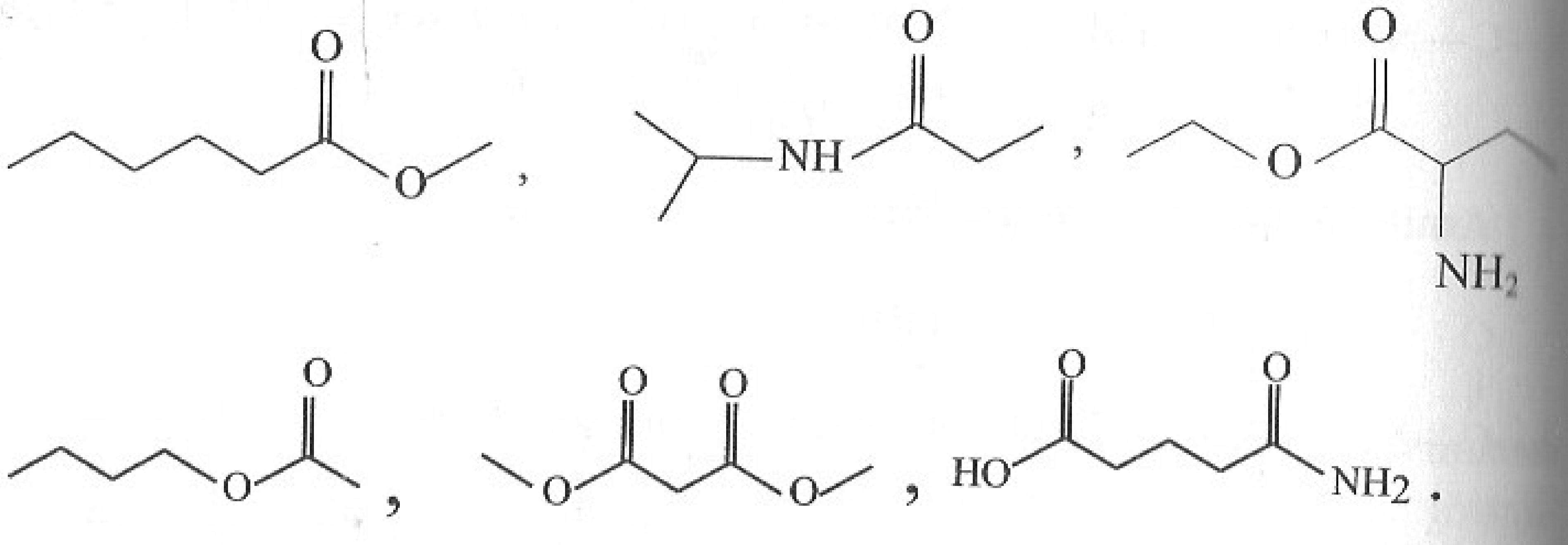
Amiidi happeline hüdrolüüs ei ole pöörduv reaktsioon, sest happelises keskkonnas moodustub ammooniumkatioon, mis ei ole nukleofiil. Seepärast ei saa amiide valmistada happest ja amiinist (või ammoniaagist), nii nagu estreid happest ja alkoholist.

Amiide saadakse karboksüülhappe derivaatidest ja need reaktsioonid on kõik nukleofiilse asenduse tüüpi:

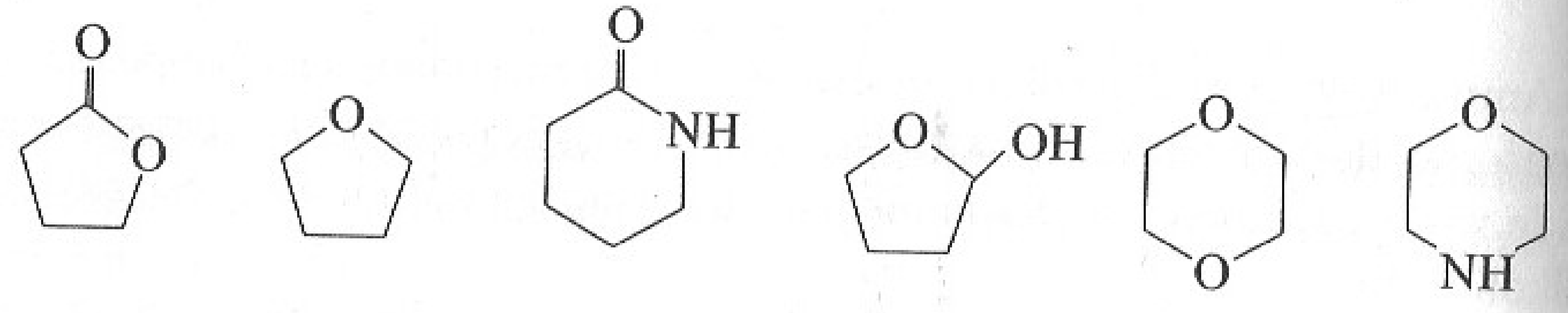


9 ÜLESANDED

1. Kirjuta struktuurivalemid: n-butüülatsetaat, 2-propüülbutanaat, pentaanamiid, ammooniumbutanaat, N-etüülpropaanamiid. Millised ained moodustuvad nende ühendite hüdrolüüsil?
2. Nimeta ühendid:
   Millised ained moodustuvad nende hüdrolüüsil? Millistest ainetest saaks neid valmistada?



3. Nimeta järgmiste ühendite aineklassid! Millised neist ainetest hüdrolüüsuvad? Mis moodustub nende hüdrolüüsil?



4. Miks on estrite happeline hüdrolüüs pöörduv, leeliseline aga mitte?
5. Amiidide ja estrite hüdrolüüsi saab läbi viia nii happe kui ka leelise toimel. Kumb neist on katalüsaator, kumb reagent? Miks?
6. Milleks on vaja katalüsaatorit estrite ja amiidide hüdrolüüsil? Milles seisneb katalüsaatori roll nendes reaktsioonides? Milline on katalüsaatori roll estri sünteesimisel? Milliseid katalüsaatoreid kasutatakse estrite valmistamisel?
7. Milline on pentanooli minimaalne kogus 130 g pentüülatsetaadi sünteesimiseks?

ÜLESANDED

8. Miline on leelise minimaalne kogus 7,8 g dietüülbutaandiaadi täielikuks seebistamiseks?
9. Kirjuta tabel vihikusse ning täida. Kirjuta, milliseid aineid on tarvis, et läbi viia antud süntees. Kui reaktsioon ei toimu lihtsal viisil, tõmba lahtrisse kriips.

Lähteaine \ Saadus	$\mathrm{RC(=O)OR'}$	$\mathrm{R{-}C(=O)OH}$	$\mathrm{R{-}C(=O){-}O^{\ominus}}$	$\mathrm{RC(=O)NR'_2}$
$\mathrm{RC(=O){-}Cl}$				
$\mathrm{RC(=O)OR'}$	×			
$\mathrm{RC(=O)OH}$		×		
$\mathrm{RC(=O)O^{\ominus}}$			×	
$\mathrm{R{-}C(=O)NR'_2}$				×

10. Vaatle estri molekuli ehitust ning tee järeldused estrite hüdrofiilsuse või hüdrofoobsuse kohta. Kuidas hindad estrite lahustuvust vees? Võrdle oma järeldusi andmetega orgaaniliste ainete füüsikaliste konstantide tabelis (mõnede lihtsamate estrite jaoks on seal andmed toodud). Milliste ainete lahustamiseks võiksid estrid sobida?

9 ÜLESANDED

9.5. ESTRITE ESINDAJAID

Estreid on erakordselt palju. Suur hulk estreid esineb looduses, kuid inimene on loonud ka palju selliseid estreid, mida looduses ette ei tule.

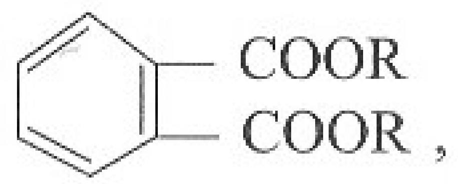
Etüülatsetaat (etüületanaat) ja **butüülatsetaat** (butüületanaat) leiavad väga suurtes kogustes kasutamist polümeersete ainete lahustitena, värvide ja lakkide valmistamisel ja samuti ka tööstuslikes protsessides segudest ainete väljalahustamiseks (ekstraheerimiseks).

Lühema süsivesinikahelaga hapete ja alkoholide estrid on tavaliselt meeldiva lõhnaga. Paljud neist kuuluvad puuviljade ja veini lõhnabuketti. Seepärast kasutatakse sagedasti sünteetiliste estrite segu karastusjookide ja kondiitritoodete maitsestamiseks. Selliseid estreid nimetatakse vahel ka **puuviljaessentsideks**. Vaatleme mõningaid estreid ja nende lõhnu (loomulikult pole tarvidust neid pähe õppida!)

$HCOOCH_2CH_3$	etüülformiaat (etüülmetanaat)	rummi lõhn
$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_3$	butüülatsetaat	banaan
$CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	amüülatsetaat (pentüületanaat)	pirn
$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$	etüülbutüraat (etüülbutanaat)	ananass
$CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$	isopentüülbutüraat	pirn

Hästi pika süsivesinikahelaga hapete ja alkoholide estrid ei ole lenduvad ega ole neil seepärast ka lõhna. Selliseid estreid nimetatakse **vahadeks**. Looduslikud vahad on materjalid, mis sisaldavad lisaks estritele ka vabu happeid, alkohole ja muid aineid. Taimevahad erituvad õhukese kihina taime lehtedele, okastele, viljadele (nt. õuntel) takistamaks liigset vee aurumist. Tuntuim loomavaha on mesilasvaha. Seda valmistavad mesilased vahanäärmeis ning ehitavad sellest kärgesid. Mesilasvaha peamine koostisosa on müritsüülpalmitaat $CH_3(CH_2)_{14}COO(CH_2)_{29}CH_3$.

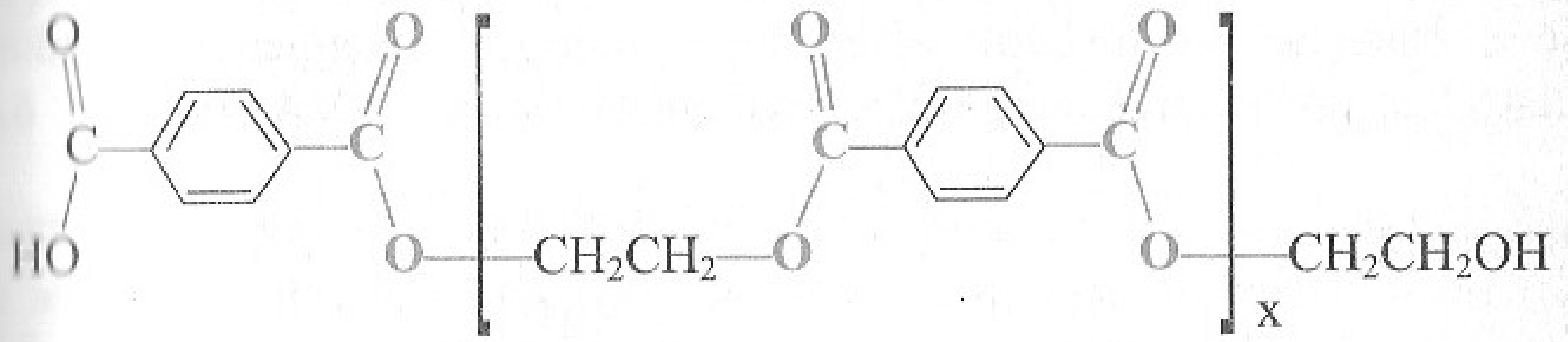
Mõned dihapete estrid on tarvitusel orgaanilises sünteesis ja keemiatööstuses. Ftaalhappe (1,2-benseendikarboksüülhappe) estrid



Näiteks dibutüülftalaat või dioktüülftalaat on sagedamini kasutatavad plastmasside plastifikaatorid. Neid lisatakse plastmassidele pehmendamiseks, rabeduse ja purunemise vähendamiseks. Samal ajal on dimetüülftalaat ja dibutüülftalaat kasutusel ka repellentidena, s.o. verdimevate putukate (sääskede, kihulaste) tõrjevahendina.

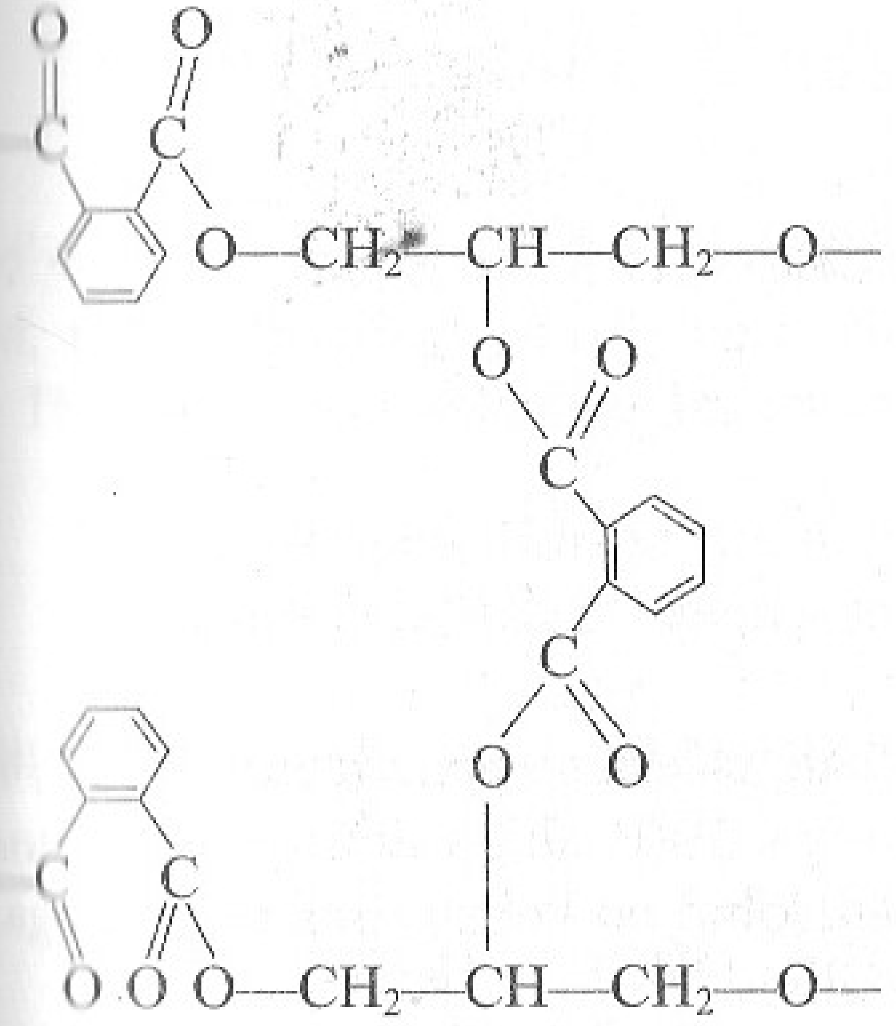
Ka mitmehüdroksüülsed alkoholid moodustavad estreid. Glütserooli (1,2,3-trihüdroksüpropaani) estrid rasvhapetega kannavad nimetust **rasvad**. Neid käsitleme järgmises õppetükis.

Tehnikas on suur tähtsus **polüestritel**. Need on polümeersed ained, mida harilikult saadakse dikarboksüülhapetest ja mitmehüdroksüülsetest alkoholidest polükondensatsiooni teel. Tuntuim polüester on lavsaan (terüleen, dakroon), 1,4-benseendikarboksüülhappe (tereftaalhappe) ning etaandiooli polüester.



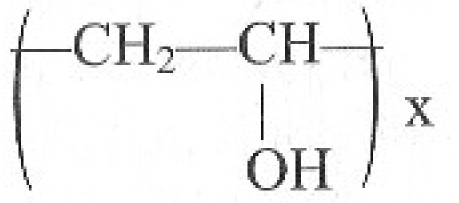
Lavsaanist valmistatakse sünteetilist kiudu ja sellest omakorda mitmesuguseid tekstiilitooteid.

Alküüdvaigud on samuti polüestrid, neid kasutatakse värvide, lakkide ja liimide valmistamiseks. Alküüdvaike saadakse ftaalhappest ning glütseroolist (glüftaalvaigud) või suurema arvu hüdroksüülrühmadega alkoholidest. Siis seotakse ahelad omavahel ristsidemetega, mis annab materjalile kõvaduse.

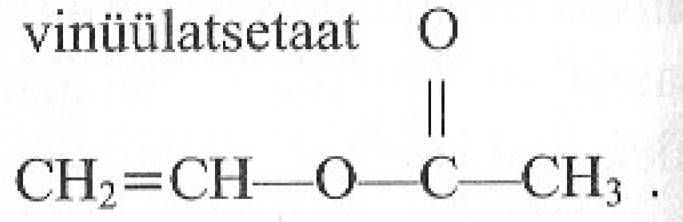


glüftaalvaik

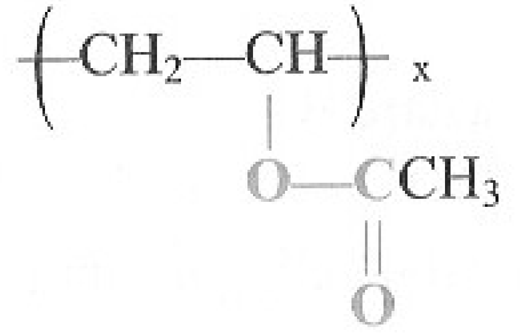
Estritega on seotud omapärane, kuid väga väärtuslik aine, polüvinüülalkohol



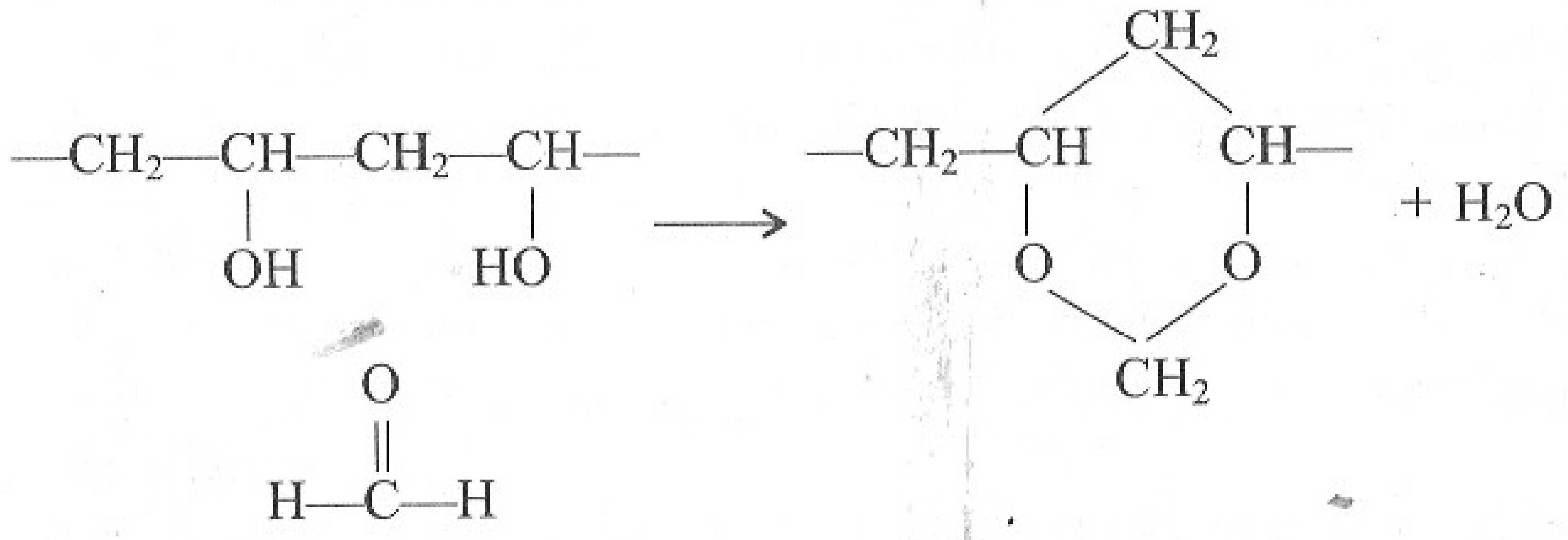
Polüvinüülalkoholi ei ole võimalik otsesel teel saada, sest vinüülalkohol $CH_2=CH—OH$ ei ole püsiv, vaid muutub otsekohe etanaaliks CH_3CHO. Küll aga eksisteerib vinüülalkoholi ester etaanhappega, vinüülatsetaat



Seda saadakse tööstuslikult etaanhappe liitumisel atsetüleeniga (etüüniga). Vinüülatsetaat polümeerub kergesti polüvinüülatsetaadiks (PVA) (vrdl. p. 6.4.):



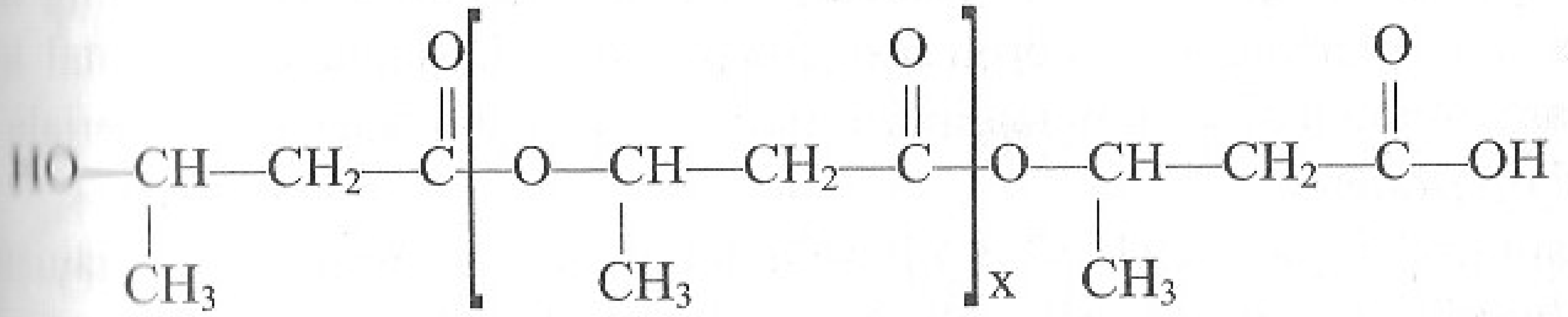
Polüvinüülatsetaadi hüdrolüüsil tekibki polüvinüülalkohol. Vaatamata paljudesse tuhandetesse küündivale molaarmassile on polüvinüülalkohol vees lahustuv. Polüvinüülalkoholist, nagu PVA-st ki valmistatakse liime, kiudu, materjale. Kui toode ei tohi vees lahustuda, töödeldakse selle pinda metanaaliga. Moodustub lahustumatu atsetaal (meenuta p. 7.2.!):



Kui metanaali asemel kasutada butanaali, saadakse polüvinüülbutüraal, PVB, millel on erakordne võime kleepuda klaasiga. PVB abil valmistatakse autode ja lennukite ohutuid klaase. Need on kihilised, kihid on kokku liimitud PVB-ga. Purunemisel ei lenda sellise klaasi killud laiali.

Polüestritest tehismaterjale toodetakse hiigelkogustes. Nagu paljud teisedki kunstlikud ained, on nad loodusele võõrad. Bakterid ja muud mikroorganismid ei suuda neid hüdrolüüsida ning seepärast polüestrid (ja ka teised tehismaterjalid nagu polüetüleen jms.) lagunevad looduses äärmiselt aeglaselt. See põhjustab keskkonna saastumist kile, riide, anumate ja muude jäätmetega.

On leitud polüestreid, mis lagunevad mikroorganismide toimel kiiresti. Sellistele materjalidele pannakse suuri lootusi, kuigi esialgu on nad üsna kallid. Üks selliseid on 3-hüdroksübutaanhappe polüester



Bakterid *Alcaligenes eutrophus* kasutavad seda estrit varuainena polüsahhariidide asemel. Inglismaal loodi tehnoloogia niisuguse aine tootmiseks bakterite abil ja muidugi ka vastavate materjalide valmistamiseks. Biopolist, nii on ristitud see materjal, tehtud šampoonipudel püsib vannitoa riiulil tervena, kuid prügimäel, kokkupuutes mullaga, laguneb pea täielikult ühe kuu jooksul.

9.6. MINERAALHAPETE ESTRID

Estreid ei moodusta üksnes karboksüülhapped. Ka anorgaanilised, nn. mineraalhapped, nagu väävelhape, fosforhape, lämmastikhape, omavad funktsionaalderivaate. Tähtsaimad nende hulgas on estrid.

Mineraalhapete estreid nimetatakse nii nagu nende soolasid. Nad hüdrolüüsuvad sarnaselt karboksüülhapete estritega.

Nitraadid moodustuvad alkoholist ning lämmastikhappest väävelhappe manulusel.

$$ROH + HONO_2 \underset{}{\overset{H_2SO_4}{\rightleftarrows}} RONO_2 + H_2O$$

Pane tähele, et sarnaselt karboksüülhappe estri saamisele on see samuti ta- kaalureaktsioon. Väävelhape on vajalik katalüsaatorina.

Kõik orgaanilised nitraadid on ebapüsivad. Kui molekulis on mitu nitraatrühma, toimub lagunemine plahvatusega. Seejuures kulgeb molekulisisene redoksreaktsioon: orgaaniline osa oksüdeerub CO_2 -ks ning veeks ja lämmastik redutseerub vaba lämmastikuni. Sellest siis suure hulga gaasiliste ainete teke, millele lisandub soojuse kiire eraldumine.

Ka nitritid on tuntud. Mõned nendest on kasutusel ravimitena.

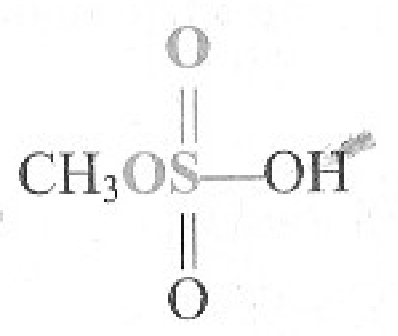
Nitroglütseriin (glütserooli trinitraat) on õline vedelik ja võimas ning ohtlik lõhkeaine, mis plahvatab ka põrutusest. Seepärast ei kasutata teda puhtal kujul, vaid temaga immutatakse mineraalipuru, puusütt või muid poorseid materjale. Nii viisi saadakse dünamiit.

Dünamiidi leiutamine (1867. a.) ja selle tootmine, samuti püssirohu täiustamine pani aluse Rootsi töösturi Alfred Nobeli (1833–1896) rikkusele. Kuna tema leiutist ei kasutatud sugugi mitte ainult õilsatel eesmärkidel, püüdis ta ühiskondlikku arvamust leevendada, pärandades osa oma varandusest Nobeli preemia fondi asutamiseks. Esimest korda anti Nobeli preemia 1901. a., seda peetakse teadlase või kirjaniku töö kõrgeimaks tunnustuseks.

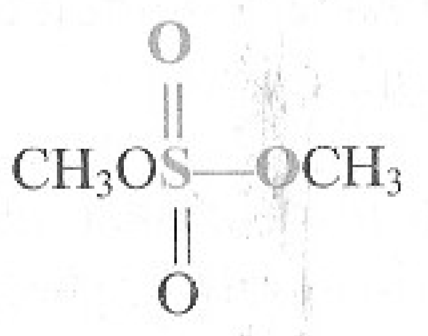
Nitrotselluloos moodustub tselluloosi töötlemisel lämmastikhappe ja väävelhappe seguga. Valides reaktsiooni tingimusi, võib saada erinevalt „nitreeritud" tselluloosi (1–3 nitraatrühma ühe glükoosijäägi kohta). Nitrotselluloos lahustub orgaanilistes lahustites.

Madalama lämmastikusisaldusega nitrotselluloosi kasutatakse nitrotselluloosLakkide valmistamiseks. Maksimaalselt nitreeritud saadust nimetatakse püroksüliniks ja sellest tehakse püssirohtu ning lõhkeaineid.

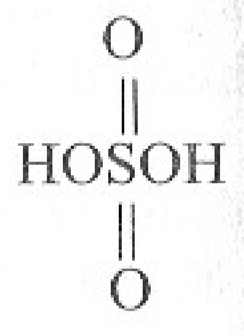
Sulfaate on kaks rida:



metüülsulfaat



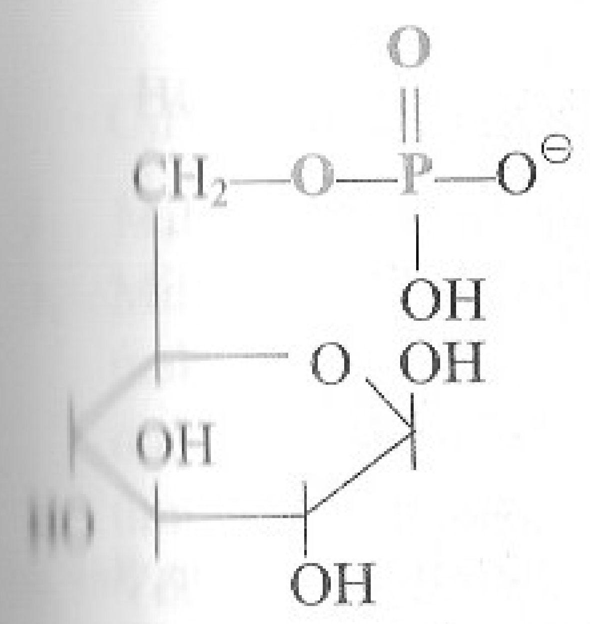
dimetüülsulfaat

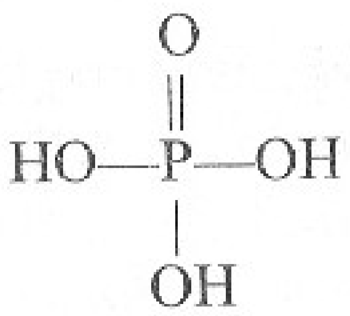


väävelhape

Väävelhappe estrid madalamate alkoholidega on väga mürgised, neid kasutatakse teiste ainete saamiseks.

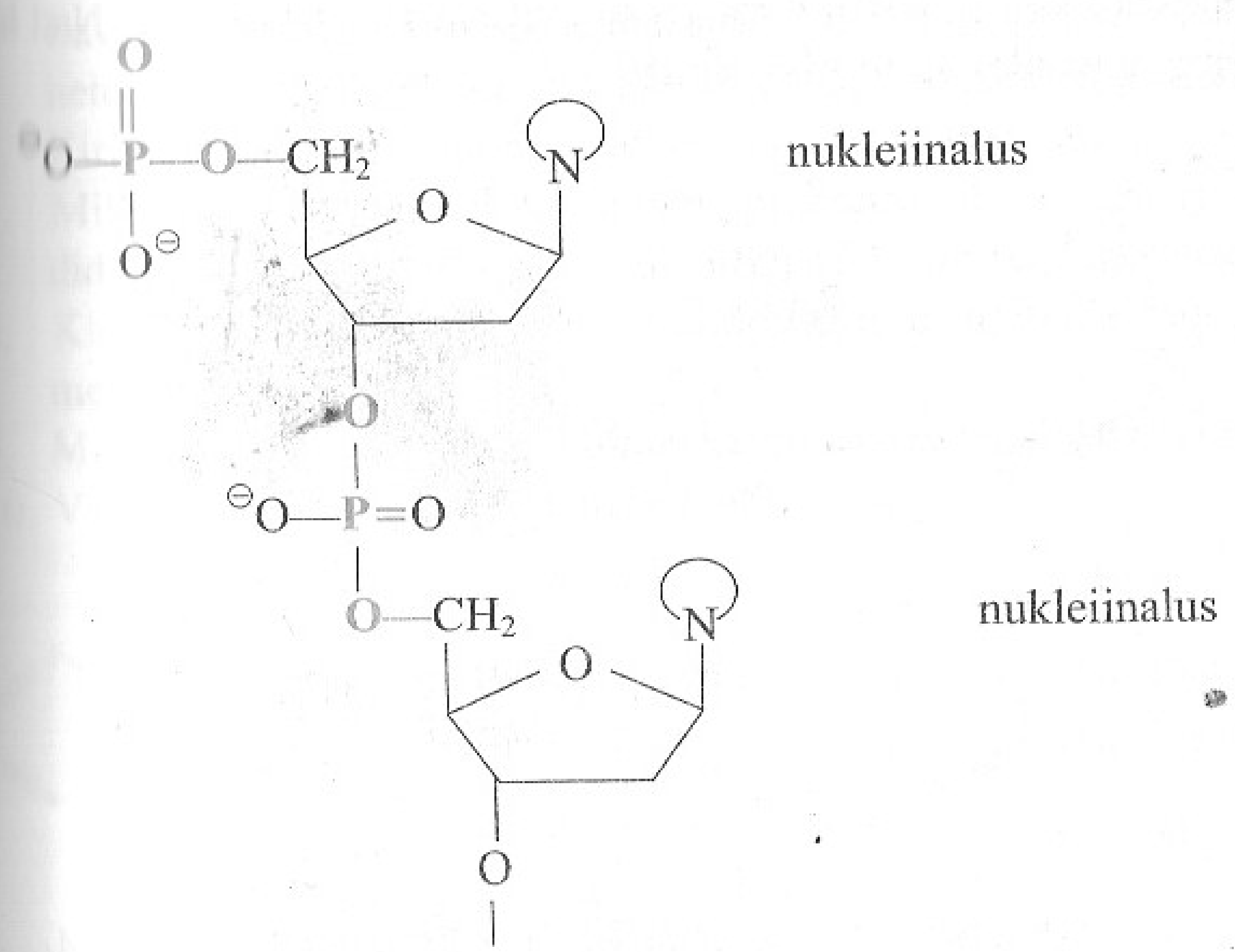
Fosfaadid on elusorganismidele erakordselt tähtsad. Enamikku looduslikke fosforühendeid võib vaadelda kui fosforhappe H_3PO_4 derivaate. Paljud rakkudes toimuvad reaktsioonid algavad orgaanilise ühendi – fosforhappe estri moodustamisega. Suur osa organismile vajalikust energiast saadakse glükoosi bioloogilisel oksüdeerimisel. Selle paljuastmelise reaktsiooniahela esimeseks vaheühendiks on glükoos-6-fosfaat:



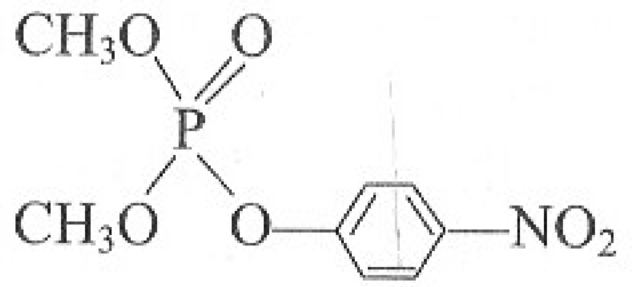


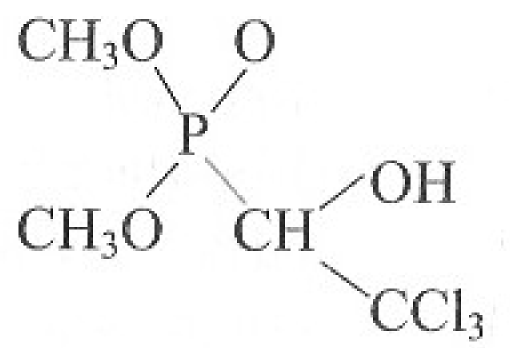
fosforhape

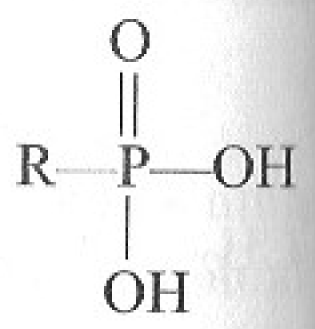
Nukleiinhapped on fosforhappe estrid. Nukleiinhappe „selgroog" koosneb riboos-fosfaatahelast. Sellega on seotud mitmesugused nukleiinalused – teatud lämmastikku sisaldavad heterotsüklilised ühendid, mida käsitleme p. 10.6.



Mõned fosforhappe estrid on väga mürgised. Neid kasutatakse taimekaitsevahenditena putukate ja teiste parasiitide tõrjeks. Erinevalt kloororgaanilistest insektitsiididest (vt. p. 3.4.) lagunevad (hüdrolüüsuvad) orgaanilised fosforiühendid võrdlemisi kiiresti, jätmata kahjulikke jääkaineid. Muidugi on need ained ohtlikud ka inimesele ning nende kasutamisel tuleb olla äärmiselt hoolikas.

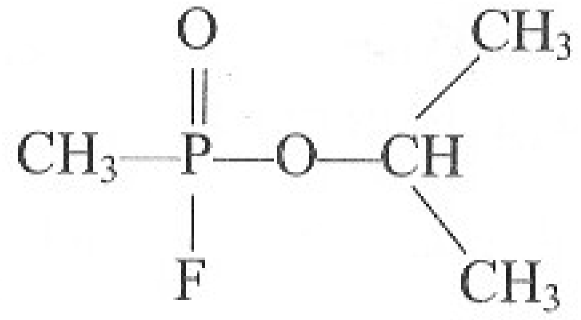

Metafoss

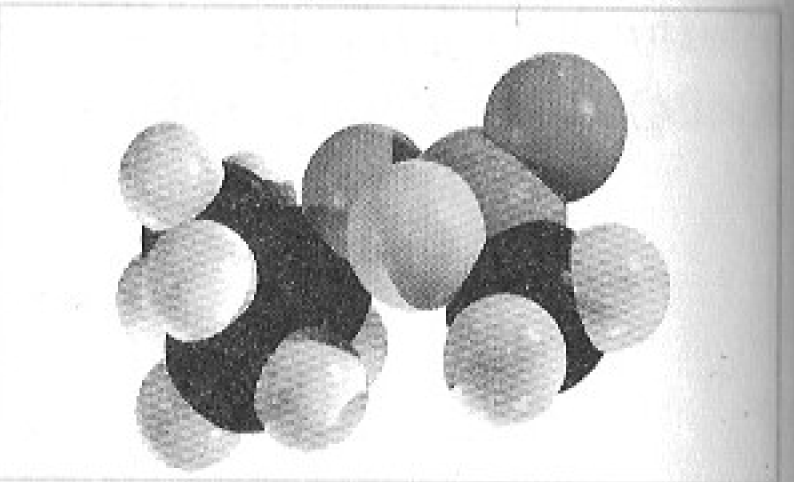

Klorofoss


Fosfoonhape

Pane tähele, et klorofoss ei olegi fosforhappe, vaid fosfoonhappe ester. See on tõeline fosfororgaaniline ühend, sest fosfoonhappe molekulis leidub side süsinik–fosfor. Sellised ained on erakordselt mürgised, nende hulgas on ka tuntud sõjagaasid, nagu näiteks tabuun, sariin, somaan jt.

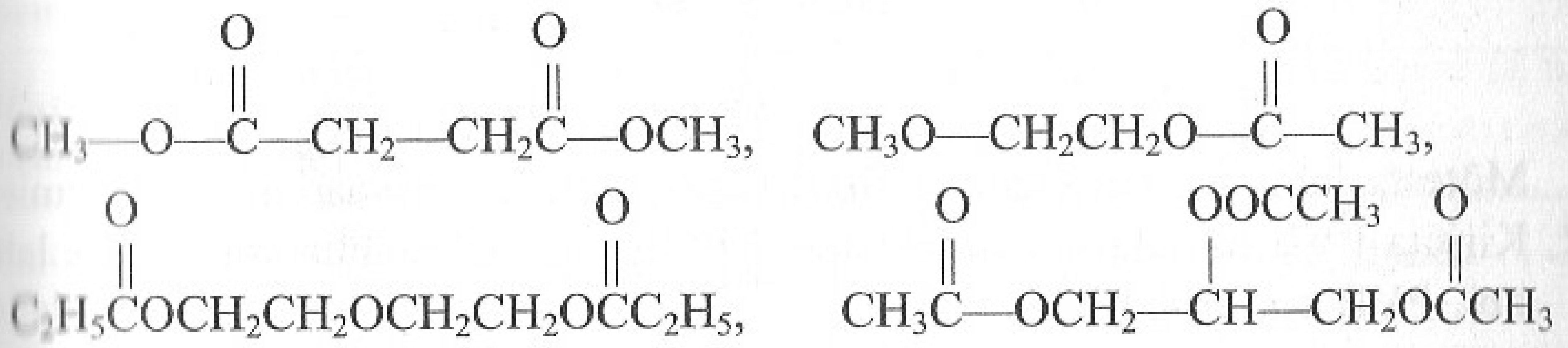
Sariin, kontsentratsioon õhus 0,2 mg/l on inimesele tappev. Sariini ja temaga sarnaste mürkainete väikesed molekulid tungivad läbi naha ja rakuseinte. Nad halvavad närvisüsteemi, kutsudes esile kiire surma.



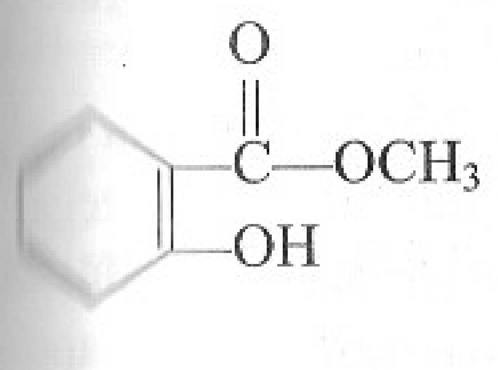


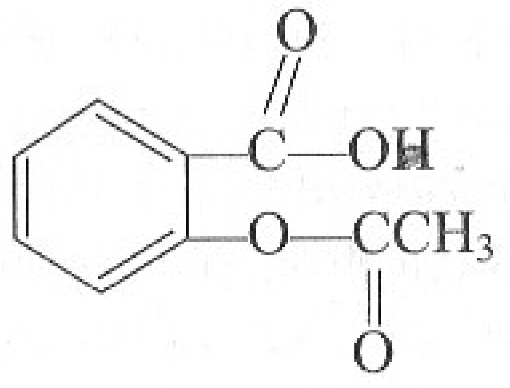
ÜLESANDED

1. Millistest ainetest saab valmistada järgmisi ühendeid:



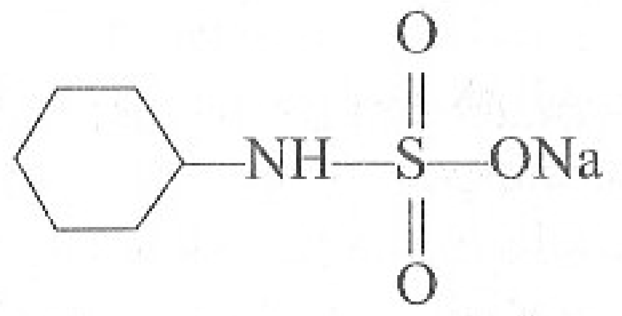
2. Milline erinevus on polümerisatsioonil ja polükondensatsioonil?
3. Millised võiksid olla lavsaani lähteained? Tööstuses peetakse otstarbekohasemaks kasutada dimetüültereftalaati ja etaandiooli. Milles seisneb see reaktsioon? Kirjuta selle võrrand! Jäta meelde, et niisugust reaktsiooni nimetatakse ümberesterdamiseks.
4. Võrdle lavsaani ja tselluloosi (puuvilla) ehitust ja tee järeldused nende hüdrofiilsuse kohta. Miks eelistatakse üha enam puuvillaseid rõivaid, kuigi need on kallimad?
5. Polüesterkiu (lavsaan) ja puuvilla eristamiseks soovitatakse töötlemist kas kontsentreeritud lämmastikhappega või 10 % naatriumhüdroksiidi lahusega. Lavsaan lahustub neis soojendamisel, puuvill aga mitte. Seleta neid nähtusi ainete ehituse põhjal! Kuidas käituksid polüetüleen ja polüvinüülkloriid?
6. Kirjuta tselluloosi esterdamise reaktsioone (lämmastikhappega, etaanhappega).
7. Millised ained tekivad nukleiinhappe hüdrolüüsil? Kirjuta reaktsioonivõrrandid ja näitä, millised osakesed milliseid tsentreid ründavad?
8. Kirjuta metafossi ja klorofossi hüdrolüüsivõrrandid. Kõiki saadusi täpselt nimetada pole vajalik.
9. Milline võiks olla lihtne ja tõhus keemiline vahend sariini ohutuks tegemiseks?
10. Võrdle järgmisi aineid ja nende nimetusi:


metüülsalitsülaat, lõhnaaine


atsetüülsalitsüülhape, aspiriin

Milline on salitsüülhape? Milline on atsetüülrühm? Millisest happest on atsetüülrühm pärit?

11. Tuntud magusaine tsüklamaadi struktuur on järgmine:



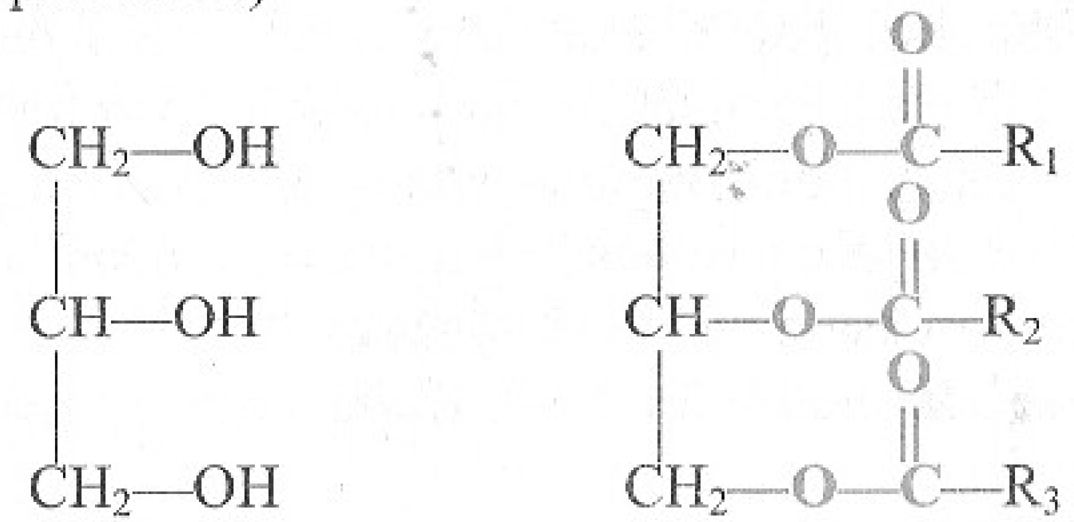
Mõtesta lahti see struktuur! Millise happe millise derivaadiga on tegemist?

12. Kirjuta PVB moodustumisreaktsioon! Miks on polüvinüülalkohol vees lahustuv, PVB aga ei lahustu?

9.7. RASVAD

Loomsed rasvad ja taimeõlid on materjalid, mis koosnevad suurest hulgast komponentidest. Põhilisteks koostisosadeks on neis rasvad.

Keemilises mõttes tähistab sõna *rasv* glütserooli (1,2,3-propaantriooli) **triestrit karboksüülhapetega** (tegelikult rasvhapetega, kuid see termin ei ole väga täpselt piiritletud).



glütserool — glütserooli triester (rasv)

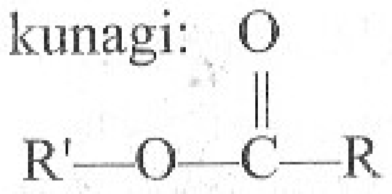
Karboksüülhapped alküülrühmadega R_1, R_2 ja R_3 võivad olla ühesugused ($R_1=R_2=R_3$) või erinevad ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$).

Laboratooriumis võib valmistada suvalise karboksüülhappelise koostisega rasvasid. **Looduslike rasvade karboksüülhappejäägid on** (väga harvade eranditega) **hargnemata ahelaga ning paarisarvulise süsiniku aatomite arvuga.** Looduslikud rasvhapped võivad olla küllastunud või küllastumata. Küllastumata rasvhapetes on esimene kaksikside karboksüülrühmast eraldatud seitsme metüleenrühmaga, s.o. (-CH_2-)-rühmaga ja järgmised, kui neid esineb, on omavahel eraldatud ühe metüleenrühmaga. Kaksiksidemed on kindlasti *cis*-geomeetriaga.

Enamlevinud rasvhapped

Nimetus (sulgudes vanem nimetus)	Valem	Peamine allikas
Küllastunud butaanhape (võihape)	$CH_3(CH_2)_2COOH$ (C_4)	piimarasv
palmithape (palmitiinhape)	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$ (C_{16})	loomsed ja taimsed rasvad
stearhape (steariinhape)	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$ (C_{18})	loomsed ja taimsed rasvad
Küllastumata olehape (oleiinhape)	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ (C_{18})	loomsed ja taimsed rasvad
linoolhape	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ (C_{18})	taimeõlid
linoleenhape	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$ (C_{18})	linaõli

Rasvasid nimetatakse ka triglütseriidideks, kuid õigem oleks neid nimetada nii nagu estreid kunagi:



alküül-(karboksül-)-aat ehk glütserüül-(karboksül-)-aat

NÄITEKS:

$CH_2-OOC(CH_2)_{16}CH_3$
$CH-OOC(CH_2)_{16}CH_3$
$CH_2-OOC(CH_2)_{16}CH_3$

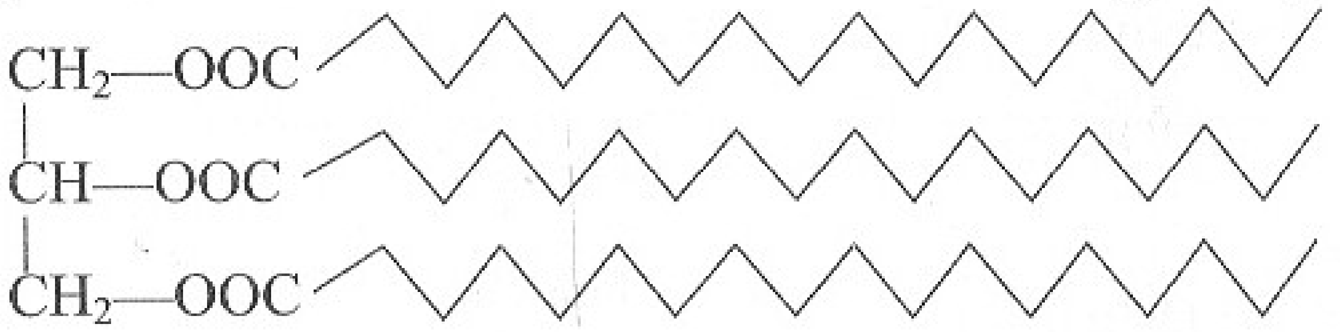
glütserüültristearaat

$CH_2-OOC(CH_2)_{14}CH_3$
$CH-OOC(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$
$CH_2-OOC(CH_2)_{16}CH_3$

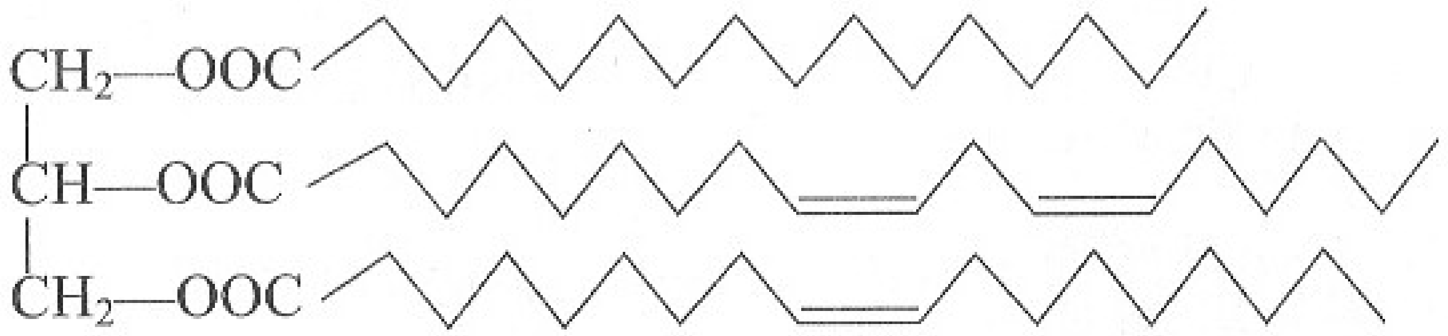
glütserüülpalmit-ole-stearaat

Rasva molekuli ehituse vaatlus näitab, et rasv peab olema väga hüdrofoobne aine. Tõepoolest, rasvad ei märgu veega ega lahustu vees. Nad lahustuvad orgaanilistes lahustites (eetris, bensiinis, ka alkoholis).

Puhas individuaalne rasv kristalliseerub ning tal on kindel sulamistemperatuur, kuid tavaliselt on tegemist segumaterjalidega. Seepärast saab rasvade puhul kõnelda vaid pehmenemistemperatuurist. Rasvade agregaatolek sõltub nende koostisse kuuluvatest rasvhappe alküülrühmadest. Küllastunud rasvhapetest moodustatud rasvad on toatemperatuuril tahked, küllastumatused struktuuris muudavad rasva pehmemaks või lausa vedelaks. Seda aitab selgitada järgnev struktuuride võrdlus:



süsivesinikahelate tugev vastastikmõju molekulisiseselt ja molekulide vahel



vastastikmõjud on ruumiliselt häiritud

Maismaaloomade rasvad (veise-, lamba-, searasv) on tavalistel tingimustel tahked, mereloomade rasvad (hülge-, vaalarasv) aga vedelad. Ka enamik taimerasvadest (taimeõlid) on vedelad. Looduslikus rasvas on peale muude lisandite ka segu väga erinevatest individuaalsetest rasvadest. Igaüks neist võib sisaldada ühesuguseid või erinevaid rasvhappe jääke. Analüüsimisel on lihtsam kindlaks teha rasvhappeid ja nende suhtelist sisaldust, seepärast iseloomustatakse rasvasid nende rasvhappelise koostisega.

Rasv	**Happed** (keskmine sisaldus %) palmit-	stear-	ole-	linool-	Märkused
veiserasv	27	24	43	2	
searasv	30	15	45	5	
või	25	10	35	vähe	suur hulk madalamaid rasvhappeid
kalamaksaõli	8	1			85 % mitmesuguseid küllastumata happeid
oliiviõli	8	3	78	8	
päevalilleõli	9	–	33	40	
linaõli	4	5	12	35	30 % linoleenhapet

Rasvade keemilised omadused tulenevad estrirühmast ja karboksüülhappe jäägi ehitusest. Küllastumata rasvad annavad pea kõiki kaksiksideme reaktsioone. Rasv kui ester hüdrolüüsub kas happekatalüütiliselt või leelise toimel. Rasva leeliselisel hüdrolüüsil moodustuvad rasvhapete soolad, mida nimetatakse *seepideks*.

Küllastumata rasvad oksüdeeruvad õhu toimel nii, et kaksikside katkeb ja moodustuvad hapnikühendid (aldehüüdid, karboksüülhapped). Eriti hästi ja mitmekesiselt kulgeb rasvade lagunemine mikroobide toimel. Nii või teisiti tekivad ebameeldiva lõhnaga ja mitte alati tervislikud lisandid. Seda nimetatakse **rasva rääastumiseks**. Rääastunud rasvad või neid sisaldavad toiduained ei kõlba süüa.

Seedimisel hüdrolüüsitakse toidurasvad ensüümide toimel rasvhapeteks ja glütserooliks. Need imenduvad seedetraktist ning edasi oksüdeeritakse neist suurem osa süsinikdioksiidiks ja veeks. See protsess annab palju energiat. Rasv on väga tähtis energeetiline toitaine. Osa rasvhapetest ja glütseroolist kasutatakse organismile omaste rasvade sünteesiks. Liigne osa rasvhapetest, mida organism ära ei kuluta, muudetakse rasvadeks ning ladestatakse. Seda protsessi nimetatakse rasvumiseks. Teatud rasvhappeid kasutab organism teiste vajalike ühendite sünteesimiseks. Inimene vajab mõnede eluliselt tähtsate ainete valmistamiseks linool- ja linoleenhapet, kuid ise ta ei suuda neid teha. Seepärast **nimetatakse kahe või enama kaksiksidemega rasvhappeid asendamatuteks rasvhapeteks**, nende saamise peame kindlustama õige toiduvalikuga.

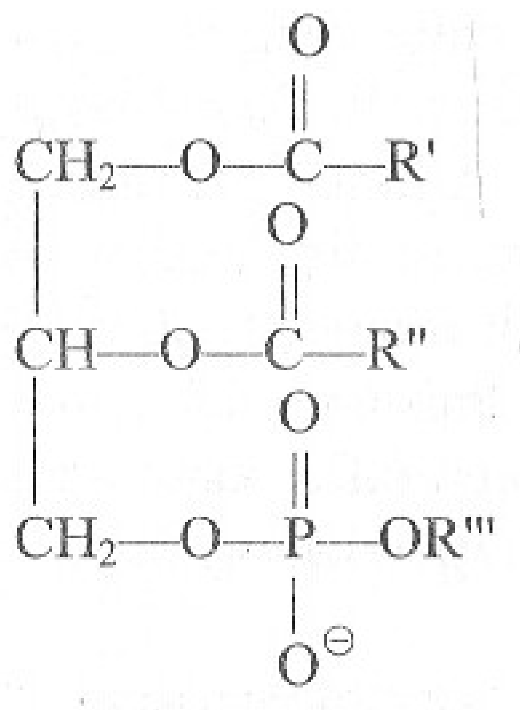
Rasvu kasutatakse peamiselt toiduainena, sest neil on suur toiteväärtus. Peale selle kasutatakse rasvu seebi tootmisel, lakkide, ravimite, kosmeetiliste vahendite jpt. toodete valmistamisel. Rasvu saadakse loomsest ja taimsest toorainest. Loomsed rasvad sulatatakse või pressitakse välja kuumalt. Taimerasvad sisalduvad peamiselt seemnetes. Neist eraldatakse õli kas kuumpressimisel või ekstraheerimisel (väljalahustamisel) orgaaniliste lahustitega.

Toiduks kasutatakse võid. Või sisaldab peale rasvade veel valke, sahhariide, vitamiine, orgaanilisi happeid ja soolasid, mis annavad võile iseloomuliku maitse, värvi ja lõhna. Või on väärtuslik toiduaine, kuna piimarasvad sisaldavad palju lühikese ahelaga rasvhappeid, mida omastatakse paremini ja kiiremini kui C_{16} ja C_{18} rasvhappeid.

Vedelad mereloomade rasvad ja taimerasvad ei ole toiduna kasutamiseks alati harjumuspärased. Ka teatud tehnilisteks rakendusteks ei ole vedelad rasvad sobivad. Vedelaid rasvõlisid tahkestatakse küllastumatuse vähendamise teel. Selleks on kaks põhilist moodust. Hüdrogeenimisprotsessil küllastatakse kaksiksidemed vesinikuga katalüsaatori (tavaliselt Ni-pulber) juuresolekul. Probleemiks on katalüsaatori täielik eraldamine massist, sest nikliühendid on väga mürgised ja kantserogeensed. Teise mooduse järgi segatakse tahke ja vedel rasv ning viiakse läbi ümberesterdamine. Küllastumata rasvhapped jaotuvad siis nii, et saadus on tavatingimustes mõõdukalt tahke (keskmiselt üks küllastumata rasvhappe jääk molekulis).

Tahkestatud rasvadest valmistatakse muu hulgas ka või asendajat, margariini. Margariinitoodete valmistamisel rasv emulgeeritakse (pihustatakse) vees, lisades stabilisaatoreid, vitamiine, värvi- ja maitseaineid.

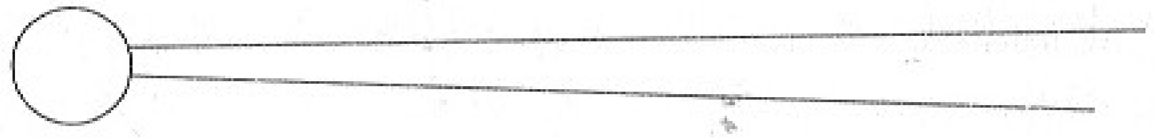
Struktuurilt mõneti rasvadega sarnased, kuid omaduste ja bioloogiliste funktsioonide poolest rasvadest erinevad looduslikud ühendid on **fosfolipiidid** (fosfatiidid). Kui rasvades on glütserooliga estriks seotud ainult rasvhapped, siis fosfolipiidides on ühe rasvhappe jäägi asemel mineraalhappe – fosforhappe jääk.



(rasvhappe jääk)

(rasvhappe jääk)

Tavaliselt on fosforhappe jääk veel mingi alkoholi ester, kusjuures alkoholi süsivesinikosa sisaldab polaarseid või isegi laenguga asendusrühmi. Niiviisi moodustuvad kahe pika hüdrofoobse „sabaga" ja väga polaarse „peaga" molekulid.



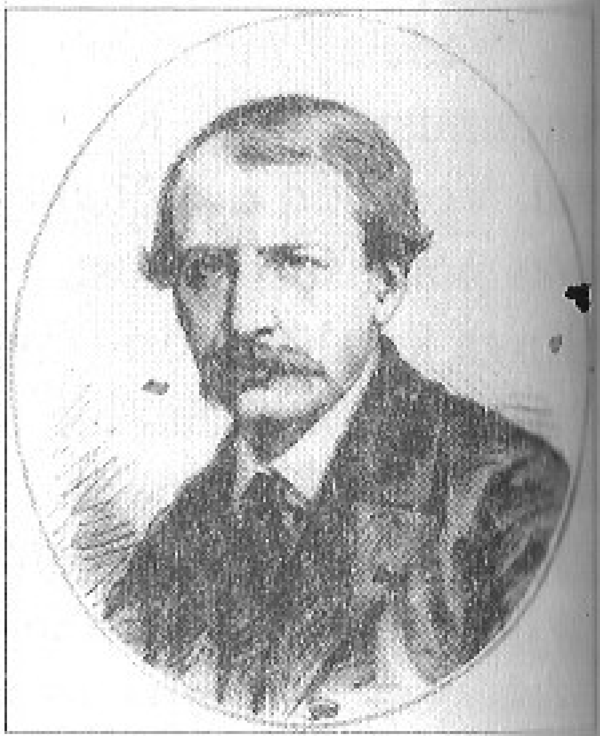
polaarne pea hüdrofoobsed ahelad

On olemas ka veidi teistsuguse ehitusega fosfolipiide, ka neile on omane pikk hüdrofoobne osa ja hästi polaarne molekuli „pea".

Fosfolipiidid on väga olulised rakumembraanide ehitusdetailid.

ELULUGU

MARCELIN BERTHELOT [bertəló] (1827–1907). Teda peetakse kõigi aegade suurimaks keemikuks. Omas erakordset töövõimet. Avaldas ca 3000 uurimust ja 60 raamatut keemiast, füüsikast, bioloogiast, agronoomiast, teadusajaloost, arheoloogiast, filosoofiast, pedagoogikast, lingvistikast, keemiatööstusest jm. Jõudis olla Prantsusmaa haridusminister ja välisminister. Kõige tunnustatum on ta orgaanilise sünteesi loojana. Muu hulgas andis lõpliku hoobi vitalismi vaadetele, sünteesides laboratooriumis looduslikke rasvu ja sahhariide.



9.8. DETERGENDID

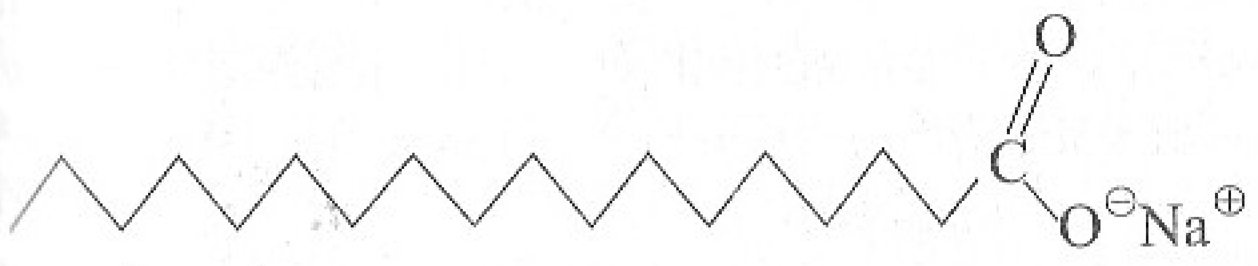
Vana-vanaemad keetsid koduloomade rasvast seepi:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}OOC(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH{-}OOC(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}OOC(CH_2)_{16}CH_3 \end{array} + 3NaOH \xrightarrow{t^\circ} \begin{array}{l} CH_2{-}OH \\ | \\ CH{-}OH \\ | \\ CH_2{-}OH \end{array} + 3CH_3(CH_2)_{16}COONa$$

tristearaat seebikivi glütserool seep

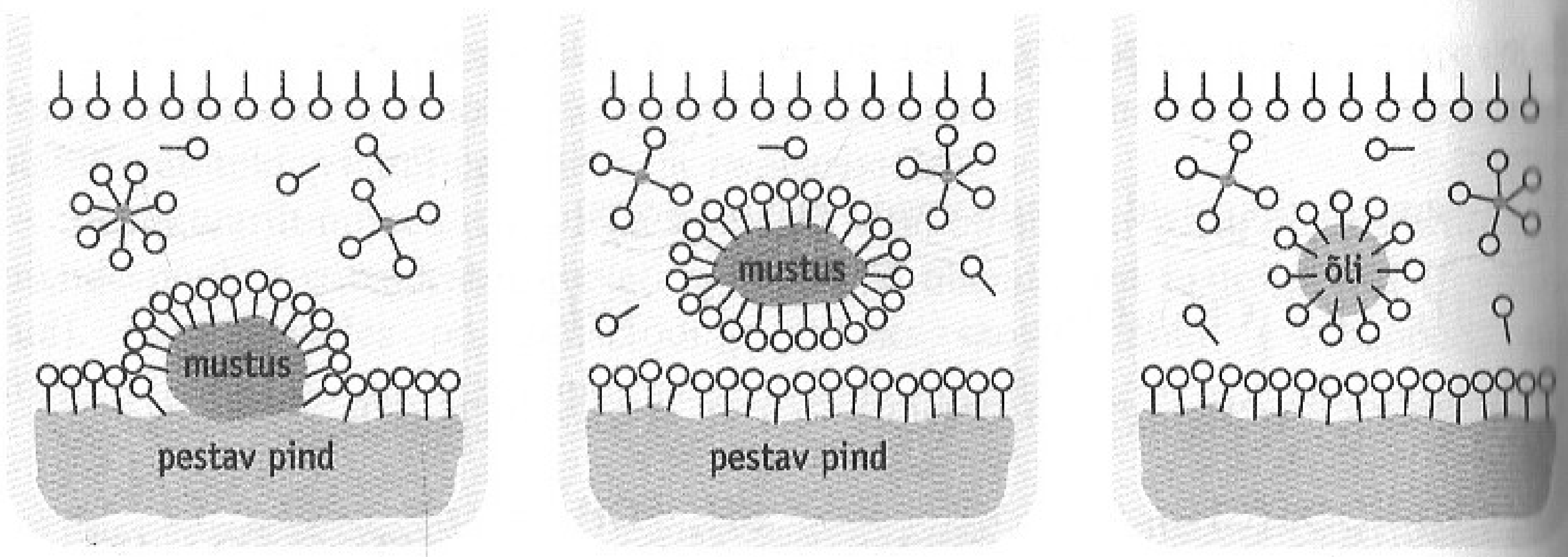
Sel põhjusel nimetatakse tänapäeval igasugust leeliselist hüdrolüüsi seebistamiseks. Väga ammustel aegadel kasutati seebikivi asemel puutuhka, mis sisaldab aluselise reaktsiooniga soolasid (näit. K_2CO_3).

Seebi molekulis eristame pikka hüdrofoobset süsivesinikahelat ja polaarset hüdrofiilset karboksülaatrühma:



hüdrofoobne rühm hüdrofiilne rühm

Sellised ained on pindaktiivsed. Pindaktiivseid aineid, mis lahustuvad teataval määral, kasutatakse pesemisvahenditena ehk **detergentidena** (lad. k. *detergere* – ära pühkima, puhtaks pühkima). **Pindaktiivsed ained** kogunevad gaas-vedelik, vedelik-vedelik või vedelik-tahke aine piirpinnale ning orienteeruvad seal nii, et polaarne (hüdrofiilne) ots on pööratud polaarse keskkonna (vee) poole. Sel teel võivad pindaktiivsed ained mustuse osakesi pinnalt lahti kangutada (joon. lk. 158 A ja B) või õli vette pihustada (joon. lk. 158, C).



A B C

Et pindaktiivsus ja adsorptsioonivõime kasvab süsivesinikahela pikenedes, on mõjusad sellised pindaktiivsed ained, mille molekulis on 12 kuni 18 süsiniku aatomit. Edasisel süsinikahela pikenemisel lahustuvus väheneb. Mitmete pindaktiivsete ainete rühma (karboksüülhapped, amiinid, alkoholid) puhul piirab pindaktiivsuse mõju aine vähene lahustuvus vees.

Suurema kontsentratsiooni puhul moodustab detergent kolloidlahuse.

Seep on niisiis üks vanemaid ja tuntumaid detergente. Tuleb silmas pidada, et vahel nimetatakse detergentideks vaid sünteetilisi pesemisvahendeid, mida vaatleme allpool. Seebil kui pesemisvahendil on mõned puudused. Karedas vees moodustuvad rasvhapete kaltsiumi- või magneesiumisoolad.

$$2\ RCOONa + CaSO_4 \rightarrow (RCOO)_2Ca\downarrow + Na_2SO_4.$$

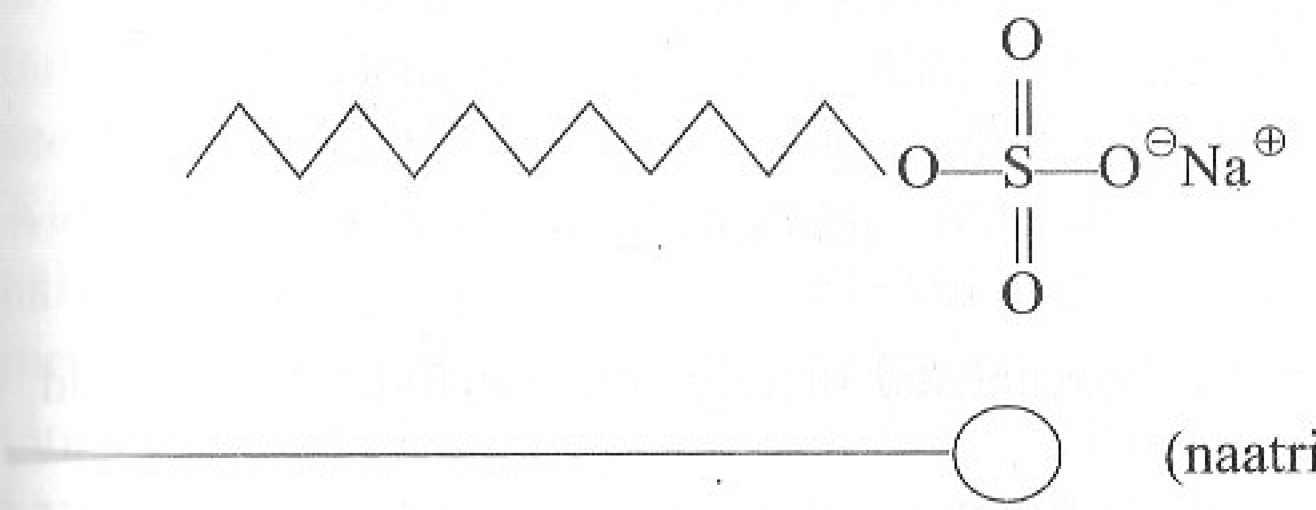
Need soolad ei lahustu vees ning sadenedes riidekiududele, takistavad pesemist. Ka seebi kulu suureneb.

Seep kui rasvhappe sool hüdrolüüsub osaliselt:

$$RCOONa + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + NaOH.$$

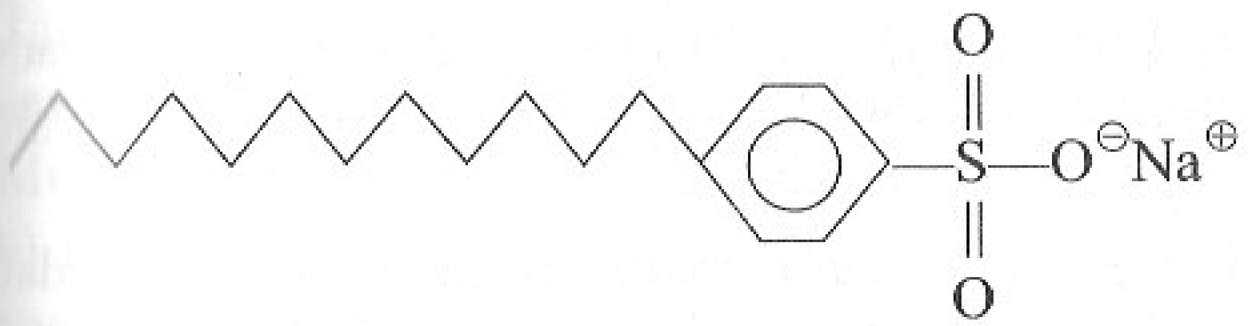
Seetõttu on seebi lahus leeliselise reaktsiooniga, mis ei ole soovitatav paljude tekstiilimaterjalide (vill, siid jt.) pesemisel, eriti kõrgemal temperatuuril. Kuid just 60–70 °C juures on seebi pesemisomadused parimad. Seebiga ei saa pesta ka happelises keskkonnas. Lõpuks, seepi valmistatakse ainetest, mida saaks kas vahetult või töödeldult toiduks kasutada.

Neil põjustel on hakatud väga laialdaselt kasutama **sünteetilisi pesemisvahendeid** (detergente). Kõige enam on levinud väävelhappe poolestrite soolad, näit. naatriumdodetsüülsulfaat (dodetsüül – C_{12}).



(naatriumdodetsüülsulfaat)

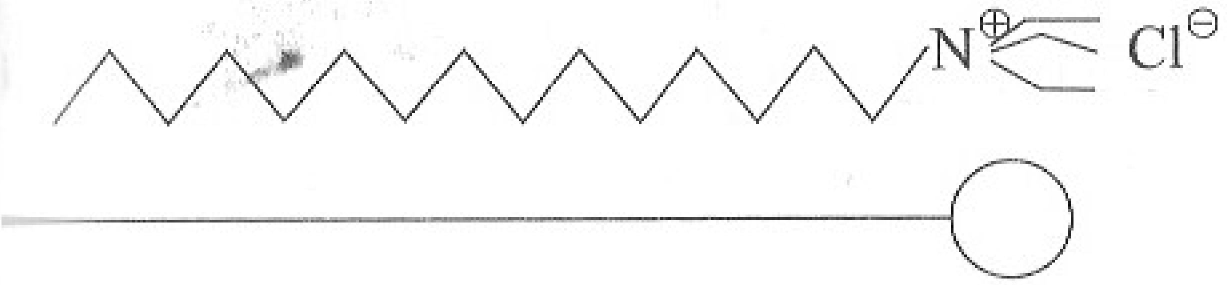
Hüdrofoobne süsivesinikahel võib olla väävliaatomiga ka vahetult seotud:



(naatriumdodetsüül-benseensulfonaat*)

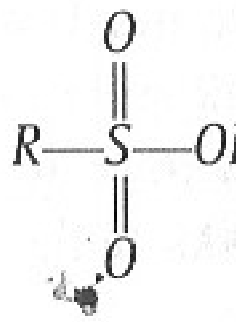
Selliste, väävelhappest tuletatud ühendite kaltsiumi- ja magneesiumisoolad on vees lahustuvad, mistõttu nende ainetega saab pesta ka karedas vees, isegi merevees. Nad toimivad nii aluselises, neutraalses kui ka happelises keskkonnas, ei nõua pesemisel kõrget temperatuuri ega kahjusta ka õrnu kangaid.

Need ained, nagu seebidki on **anioonaktiivsed** pesemisvahendid. Kasutatakse ka **katioonaktiivseid** detergente, näit.

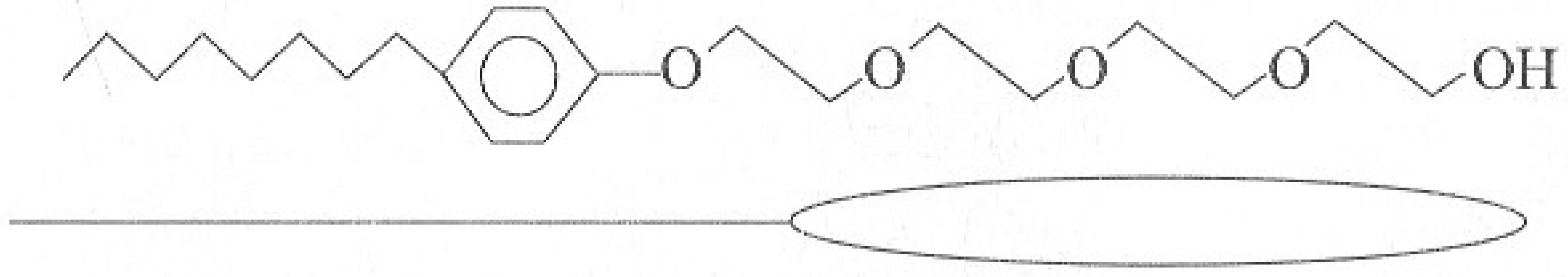


(pentadetsüül-trietüülammoonium-kloriid)

Sulfonaat on sulfoonhappe sool või ester. Sulfoonhapetes esineb side süsinik-väävel (vrdl. fosfoonhapped, p. 9.6.).



ja **mitteionogeenseid** detergente, mis vesilahuses ei dissotsieeru, kuid annavad ve
molekulidega nõrku vesiniksidemeid, näit.



hüdrofoobne osa hüdrofiilne osa

Katioonaktiivsed ja mitteionogeensed detergendid on üldiselt kallimad, kui mõneks otstarbeks eelistatud.

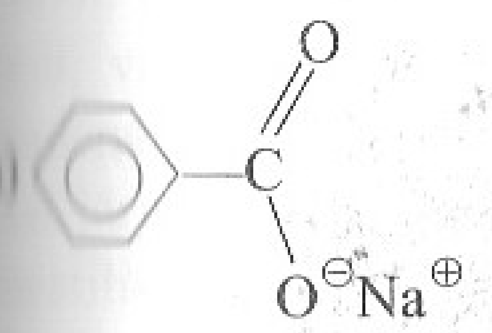
Müügil olevad pesemisvahendid (pesupulbrid, pastad, vedelikud) sisaldavad sünteetilist pindaktiivset ainet vaid 10–30 %. Lisatud on suurel hulgal nende ak tiivsust tõstvaid elektrolüüte – naatriumpolüfosfaate (nt. $Na_5P_3O_{10}$), mis aitavad ka toote hinda alandada. Veel on keemilisi ja optilisi pleegiteid, mustuse taassadestu mist takistavaid aineid (karboksümetüültselluloos), vahutamist reguleerivaid ai neid, täiteaineid, lõhnaaineid jm.

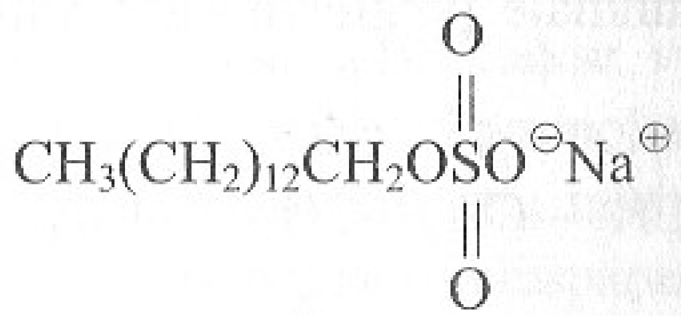
Sünteetilised pesemisvahendid, eriti hargnemata süsinikahelaga, lagundatakse veepuhastusseadmetes või ka veekogudes mikroorganismide poolt võrdlemisi ki resti. Tõsisem keskkonnaprobleem on väga suurte fosfaadikoguste kandumine vee kogudesse (olmereostus), mis kutsub esile ohtliku eutrofeerumise. Väljapääsuks oleks fosfaatidest loobumine ja veelgi parem, ainult vähesel hulgal lämmastikku sisaldavate katioonaktiivsete detergentide kasutamine. Paraku oleksid sellised üli efektiivsed pesemisvahendid nii kallid, et ei leiaks turgu isegi roheliselt mõtleva ühiskonnas.

ÜLESANDED

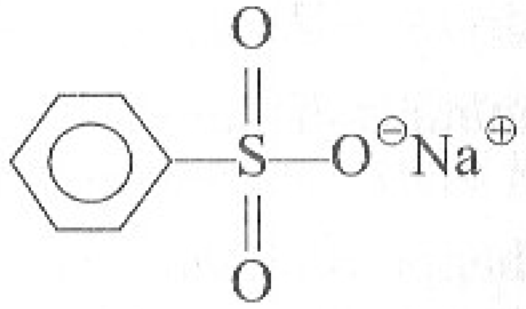
1. Eespool (p. 9.7.) on toodud kahe rasva molekuli graafilised kujutised. (a) Nimeta need rasvad! (b) On nad toatemperatuuril vedelad või tahked? (c) Loetle kõik sulle tuntud reaktsioonid, mida saab nende rasvadega läbi viia ning kirjuta reaktsioonivõrrandid! (d) Kavanda nende ümberesterdamise protsess nii, et tekiks tahke rasv (keskmiselt üks küllastumata rasvhappe jääk molekulis)!

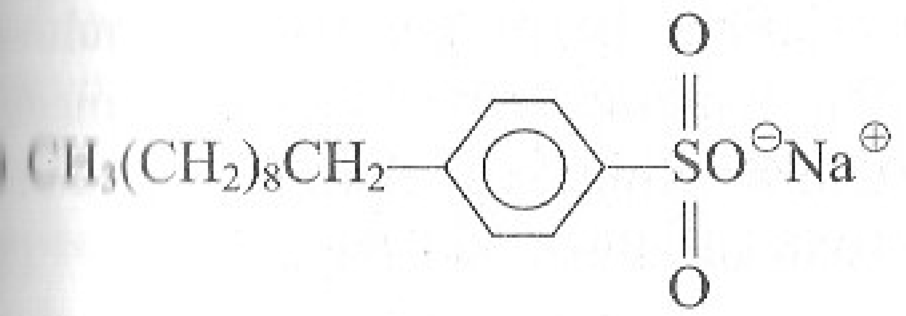
2. Kirjuta kõik isomeersed rasvad, mis on tekkinud stearhappest ja/või olehappest!
3. Tehnikas kasutusel olev rasva seebistamisarv võrdub kaaliumhüdroksiidi massiga milligrammides, mis kulub 1 g rasva seebistamiseks keetmisel suures ülehulgas võetud kaaliumhüdroksiidi alkoholilahusega. Arvuta puhta tristearaadi seebistamisarv! Milleks on vajalik kaaliumhüdroksiidi liig?
4. Küllastumatuse iseloomustamiseks kasutatakse tehnikas rasva joodiarvu. See näitab joodi kogust grammides, mis kulub 100 g rasvas esinevate kaksiksidemete küllastamiseks. a) Arvuta puhta palmitolestearaadi joodiarv! b) Hinda (ära arvuta), millised võiksid olla üles. 1 käsitletud rasvade joodiarvud! c) Lambarasva joodiarv on umbes 40, päevalilleõlil umbes 130 ja hülgerasval üle 160. Milliseid järeldusi võib teha nende rasvade koostise kohta? Tee oletusi, miks peab hülgerasv olema selline?
5. Tänapäeva margariinitooted on võiga väga sarnased. Millised keemilised erinevused on võil ja margariinil? Kumb on toitumise seisukohast väärtuslikum?
6. Milliste keemiliste katsetega võiks eristada: a) tripalmitaati ja oledipalmitaati; b) looduslikku vaha ja veiserasva; c) taimeõli ja mineraalõli (parafiinõli); d) naatriumpalmitaati ja naatriumdetsüülbenseensulfonaati?
7. Millised alljärgnevatest ainetest on pindaktiivsed (kasutatavad detergendina)?

(a) 

(b) 

(c) $CH_3(CH_2)_{10}CH_2N^{\oplus}(CH_3)_3Cl^{\ominus}$

(d) 

(e) 

(f) $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$

8. Milline on seebi ülekulu 1 m^3 pesuvee kohta karedusega 112 mg CaO/l, kui seep sisaldab 65 % naatriumstearaati?

9.9. AMINOHAPPED

Aminohapped on karboksüülhapped, mille alküülrühmas on üks või mitu vesinikku asendatud aminorühmaga. Aminohapped on kindlasti kõige enam levinud aminoühendid. Neid leidub eranditult kõigis elusorganismides ning nad on inimese toidu ja loomasööda absoluutselt vältimatud koostisained. Enamik inimesi vaevalt puutub kokku puhaste aminohapetega, küll aga ei möödu päevagi, kui ta ei kasutaks ühel või teisel viisil aminohapetest moodustunud polümeere. Nende hulgas on nii looduslikke kui ka sünteetilisi materjale.

Aminohappe nimetus moodustatakse tavalisel viisil:

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—COOH \qquad\qquad CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$$

2-aminobutaanhape   3-aminobutaanhape

Biokeemias tähistatakse asendaja paigutust kreeka tähtedega (α, β, γ, ...). Selline vanem moodus on biokeemias sedavõrd kinnistunud, et me peame sellega arvestama. Pea meeles, et kreeka tähtedega märgitakse asendid alates karboksüülrühmale **järgnevast** süsiniku aatomist:

$$\overset{\gamma}{CH_3}—\overset{\beta}{CH_2}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{\alpha}{CH}}}—COOH \qquad\qquad \overset{\gamma}{CH_3}—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{\overset{\beta}{CH}}}—\overset{\alpha}{CH_2}—COOH$$

α-aminobutaanhape   *β*-aminobutaanhape

Aminohappe molekulis võib olla teisigi asendajaid.

Aminohappe keemilised omadused on määratud happe koostisesse kuuluvate funktsionaalsete rühmadega. Aminorühm põhjustab aminohappe aluselisi omadusi, karboksüülrühm aga happelisi omadusi. Kokku on aminohappel amfoteersed omadused ning aminohapped moodustavad soolasid nii aluste kui hapetega.

$$NH_2—CH_2—COOH \xrightarrow{NaOH} NH_2CH_2COO^{\ominus}Na^{\oplus}$$
$$NH_2—CH_2—COOH \xrightarrow[HCl]{} Cl^{\ominus}\overset{\oplus}{N}H_3CH_2COOH.$$

Aminohapped reageerivad samal viisil ka iseendaga, moodustades **kaksikioone.**

$$H_2N—CH_2—COOH \rightleftarrows H_3\overset{\oplus}{N}CH_2COO^{\ominus}$$

Aminohappe kaksikioonid on summaarselt neutraalsed (laenguta), kuid erinevate molekulide üksiklaengud tõmbuvad omavahel väga tugevasti. Seetõttu on puhtad aminohapped tahked kristalsed ained, mis ei lendu (soolad ju ei lendu!). Mugavuse pärast ei kirjutata aminohapete valemeid kaksikiooni kujul, kuigi nii oleks õigem. Aminohapped lahustuvad hästi vees, kuid halvasti orgaanilistes lahustites. Neil on suhteliselt kõrge sulamistemperatuur (200–300 °C), kuid sulamisel nad tavaliselt lagunevad.

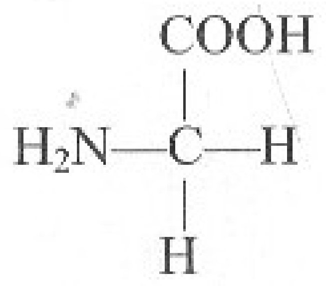
Tuntakse väga suurt hulka erinevaid aminohappeid. Mõningaid toodetakse tööstuslikult suurtes kogustes polüamiidmaterjalide valmistamiseks. Ka looduses leidub mitmesuguseid aminohappeid, paljudel neist on oluline roll organismide elutegevuses. Eluks vajalike aminohapete hulgas eristub rühm kahekümnest aminohappest, millest ehitatakse valgud. Neid nimetatakse *kodeeritavateks aminohapeteks*.

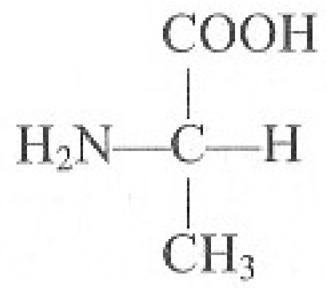
Valkude ehitamiseks on kakskümmend kodeeritavat aminohapet. Kodeeritavad on nad selles mõttes, et igaühele neist vastab geneetilises koodis teatav sümbol. Kuna valgud ehitatakse geneetilises koodis salvestatud informatsiooni kohaselt, võib piltlikult väljendudes öelda, et geneetiline kood „prinditakse välja" lehekülgedena, kus tähtedeks on aminohapped. Valgu omadused tulenevad aminohapete järjestusest, seega on moodustunud sõnade tähendus üheselt ette määratud geneetilise koodiga. Veel enamgi, täpselt ettemääratult (keemia seaduspärasuste järgi) moodustavad erinevad sõnad omavahel lauseid ja need omakorda pikemaid mõtestatud tekste, kui niiviisi nimetada organismi elu- ja arenguprotsesse, mida reguleerivad ensüümid ja mõned muud valgud. Selles seisnebki üldine tõdemus, et geneetiline kood realiseeritakse ensüümide kaudu.

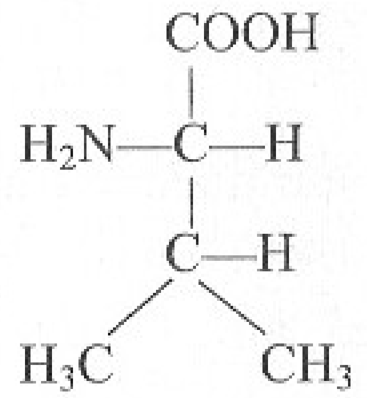
Kodeeritavad aminohapped on toodud lk. 164–165 asuvas tabelis. Loomulikult ei tarvitse neid pähe õppida, kuid tähelepanelikku uurimist väärib see tabel küll.

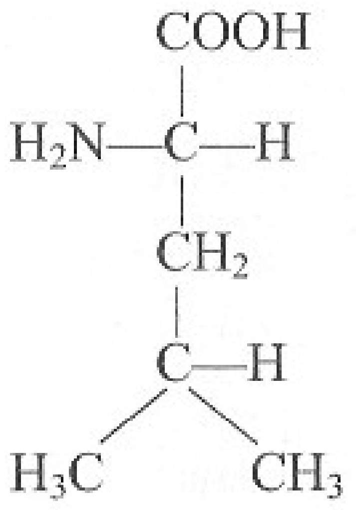
Kõigepealt pane tähele, et **kõik kodeeritavad aminohapped on α-aminohapped.** Need erinevad üksteisest selle molekuliosa poolest, mis algab ahela kolmanda süsinikuga (β-süsinikuga).

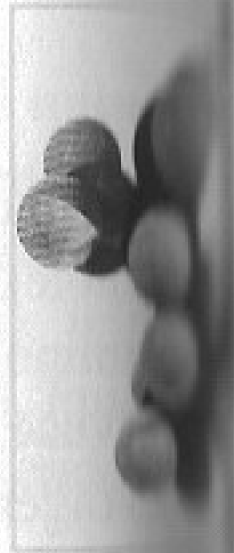
Kodeeritavad aminohapped

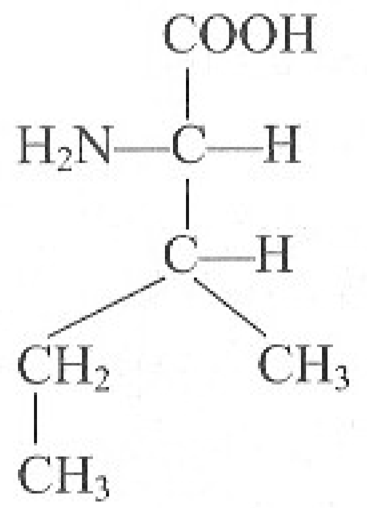

Glütsiin (Gly)

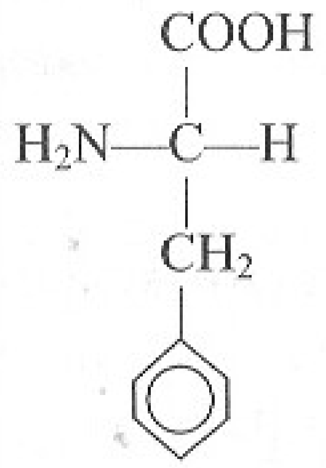

L-Alaniin (Ala)

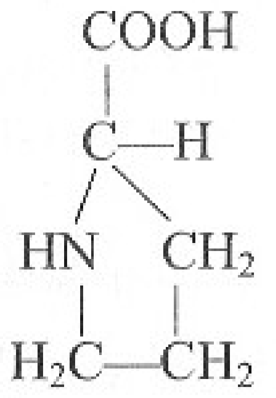

L-Valiin (Val)*

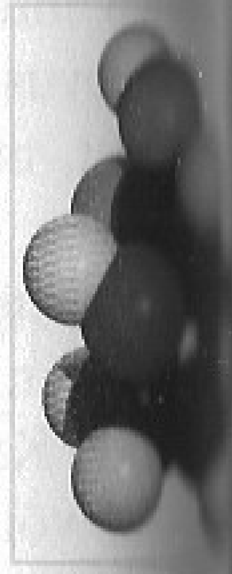

L-Leutsiin (Leu)*

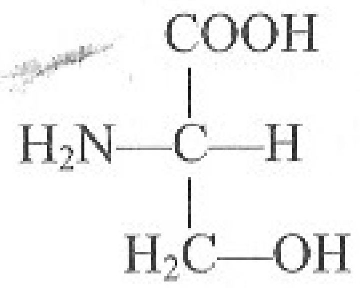

Leutsiin

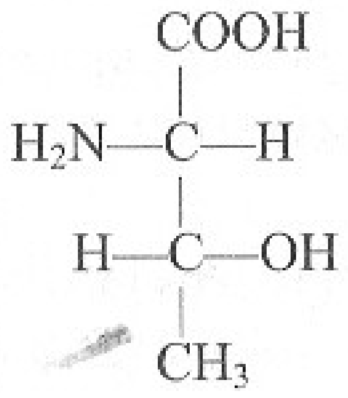

L-Isoleutsiin (Ile)*

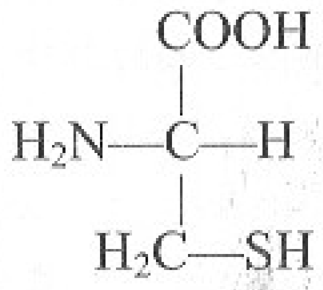

L-Fenüülalaniin (Phe)*

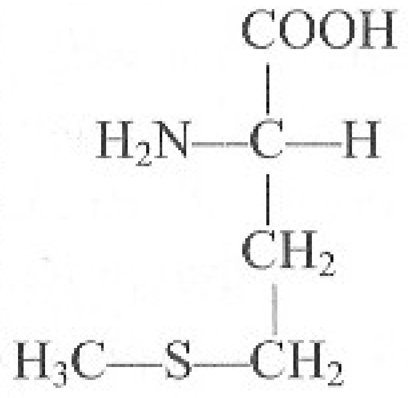

L-Proliin (Pro)


Proliin


L-Seriin (Ser)

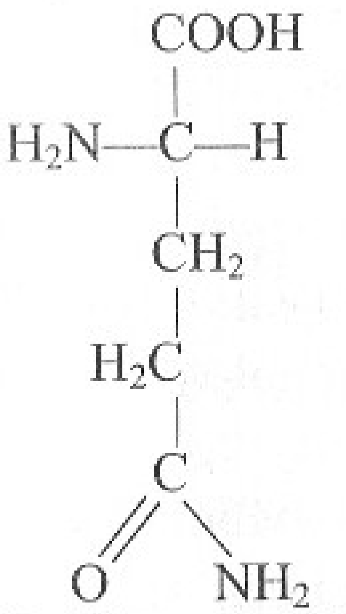

L-Treoniin (Thr)*

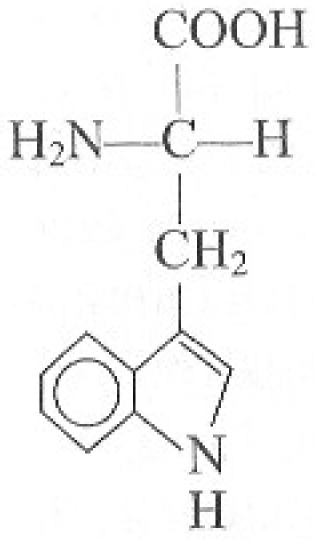

L-Tsüsteiin (Cys)

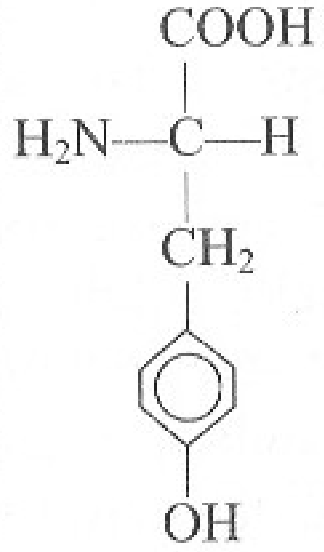

L-Metioniin (Met)*

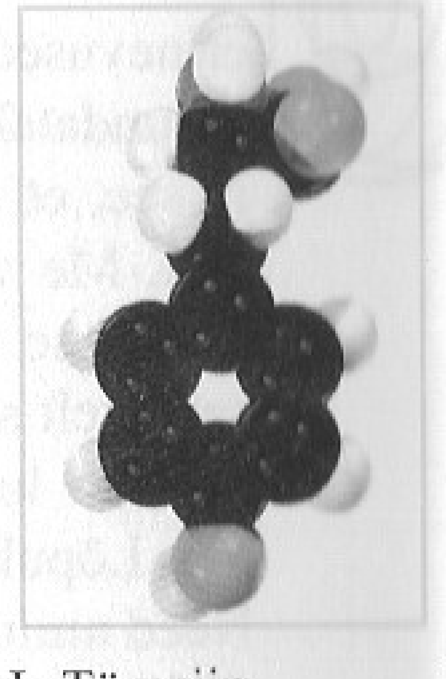
Metioniin

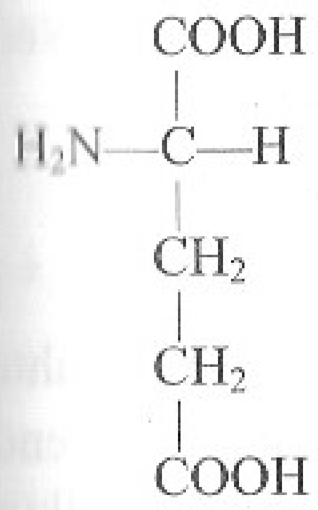
...iin (Asn)

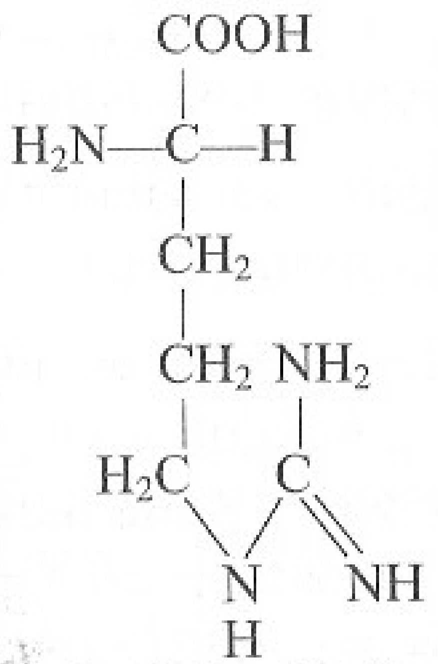

L-Glutamiin (Gln)

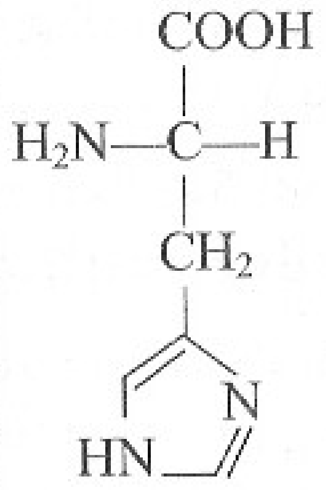

L-Trüptofaan (Trp)*

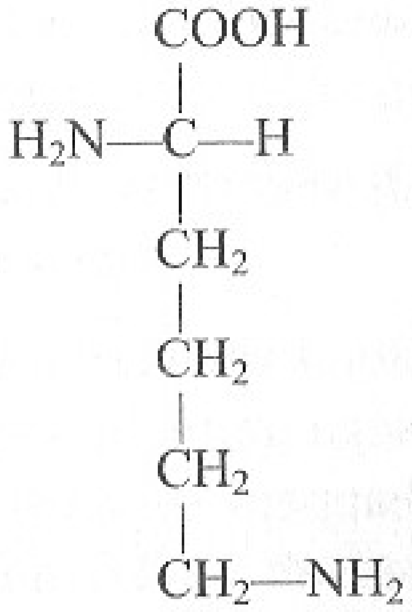

L-Türosiin (Tyr)

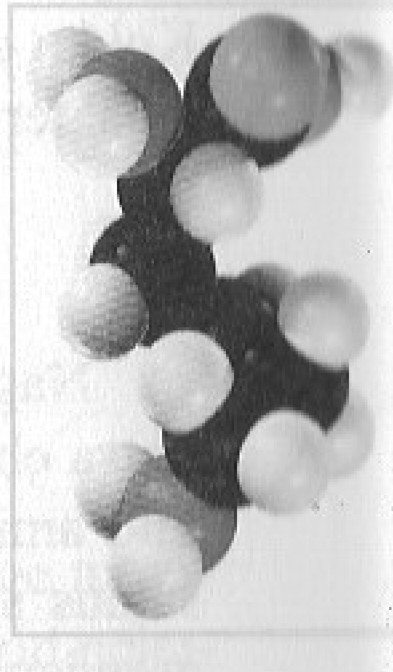

L-Türosiin


L-Glutamiin-hape (Glu)


L-Arginiin (Arg)


L-Histidiin (His)


L-Lüsiin (Lys)*


L-Lüsiin

Nii võime kirjutada

$$\underset{\displaystyle NH_2}{R—\underset{|}{CH}—COOH},$$

kus asendusrühmal **R** on tabelist ilmnenud tähendusi. R=H glütsiinis (Gly), R=HO—CH_2– seriinis (Ser), jne.

Näeme, et real aminohapetel on hüdrofoobseid rühmi, osa neist rühmadest on märgatavalt hargnenud süsivesinikahelaga. Suuremal osal aminohapetest sisaldab asendusrühm R polaarseid rühmi (hüdroksüülrühma, aminorühma, karboksüülrühma jt.). Kahel aminohappel selles kogumis (Asp, Glu) on kaks karboksüülrühma ning on seepärast happeliste omadustega. Mõnedel (näiteks Lys) on mitu aminorühma ning on seetõttu aluselised. Kaks aminohapet (Met, Cys) sisaldavad väävlit. Kahekümne kodeeritava aminohappe struktuuri esmapilgul kummalised

erinevused ei ole mitte looduse kapriis, vaid just selliste struktuurierinevuste kaudu kujundatakse ülitäpselt valkude struktuur ja omadused. Samaväärselt arusaadav on ju see, et näiteks eestikeelseid tekste pole võimalik üles kirjutada 5–10 tähemärgi abil. Me vajame kogu tähestikku koos kõigi täheerinevustega.

Pane veel tähele, et kõik kodeeritavad aminohapped (v.a. Gly) võivad omada sarnaselt sahhariididele kahte käelist kuju (on kiraalsed), kuid valkude ehitamiseks kasutab loodus eranditult vasakpoolset, L-vormi.

Lõpuks pööra tähelepanu aminohapetele, mis on tabelis tärniga märgitud. Need aminohapped sisaldavad kas hargnenud süsivesinikahelat, tsükleid või suurel mal hulgal lämmastikku. Kuna selliste aminohapete süntees (organismis) on keeruline ja kallis (energia mõttes), siis evolutsiooni käigus on kõrgemad loomad, sealhulgas ka inimene, loobunud nende valmistamisest ning hangivad neid toidust. Seepärast nimetatakse selliseid aminohappeid *asendamatuteks aminohapeteks*. Kokku on neid kaheksa. Ka histidiini ei sünteesi loomad ise, kuid seda teevad soolebakterid ja seepärast ei loeta histidiini asendamatuks aminohappeks.

Kodeeritavad aminohapped jagunevad asendamatuteks ja asendatavateks aminohapeteks.

Nagu tabeli vaatlusest nähtub, oskab meie organism valmistada vaid suhteliselt lihtsa ehitusega aminohappeid. Teisi peame vältimatult toiduga saama. Asendamatuid aminohappeid sünteesivad taimed ja bakterid. Kuna taimedes on valkude sisaldus suhteliselt madal ning need valgud omakorda sisaldavad suhteliselt vähe asendamatuid aminohappeid, on inimese jaoks möödapääsmatu tarbida toiduks loomseid saadusi, kuhu on kontsentreerunud tarvilikud aminohapped.

Valkude koostises võib leida veel mõningaid aminohappeid (näit. 4-hüdroksüproliini jt.), kuid organism ei kasuta selliseid aminohappeid valgu ehitamisel. Need aminohapped moodustuvad valgus hiljem, selle modifitseerimise käigus, mis on organismile vajalik valgu omaduste, näiteks stabiilsuse parandamiseks.

9.10. POLÜAMIIDID

Polüamiidid on polümeerid, mille põhiahelas kordub amiidrühm (-CO-NH-). Polüamiid võib moodustuda aminohappe molekulide kui monomeeride polükondensatsioonil

$$n\,H_2N(CH_2)_5C(=O)OH \longrightarrow [-(CH_2)_5C(=O)-NH-]_n + nH_2O$$

ε-aminokaproonhape, esineb tegelikult tsüklilise amiidi, kaprolaktaami kujul — nailon-6

või diamiini ja dihappe polükondensatsioonil

$$n\,H_2N-(CH_2)_6-NH_2 + nHOOC-(CH_2)_4-COOH \rightarrow$$

heksametüleendiamiin — adiphape

$$\rightarrow [-HN-(CH_2)_6-NH-OC-(CH_2)_4CO-]_n + 2nH_2O.$$

nailon-6,6

Toodud reaktsioonivõrrandid väljendavad väga üldisel kujul kahe kõige tuntuma polüamiidi, nailon-6 ja nailon-6,6 moodustumist. Pane tähele, et numbrid näitavad süsiniku aatomite arvu polümeeri elementaarlüli süsinikahela lõikudes. Tehnikas kasutatakse ka teisi sarnaseid polüamiide (nailon-6,10; nailon-12 jt.).

Varem tegime selgeks, et amiidi tüüpiline reaktsioon on hüdrolüüs. Vesikeskkonnas ei moodustu amiid lihtsal viisil happest ja amiinist. Reaktsiooni tasakaalu on aga võimalik nihutada vee pideva kõrvaldamisega reaktsioonisegust. Näiteks nailon-6,6 tootmisel laetakse autoklaavi võrdsed molekulaarsed hulgad 1,6-heksaandiamiini (heksametüleendiamiini) ja heksaandihapet (adiphapet). Autoklaav suletakse ning temperatuur tõstetakse 270–280 °C juurde. Seejuures tõuseb rõhk autoklaavis 20 atmosfäärini. Kõrge temperatuur ja rõhk soodustavad reaktsiooni. Edasi lastakse autoklaavist pidevalt veeauru välja, hoides rõhku algul 20 atm juures ja lastes siis langeda normaalrõhuni. Protsess kestab mõned tunnid ja selle käigus moodustub polümeer molaarmassiga 10 000–15 000. Saadus töödeldakse seejärel polüamiidkiuks.

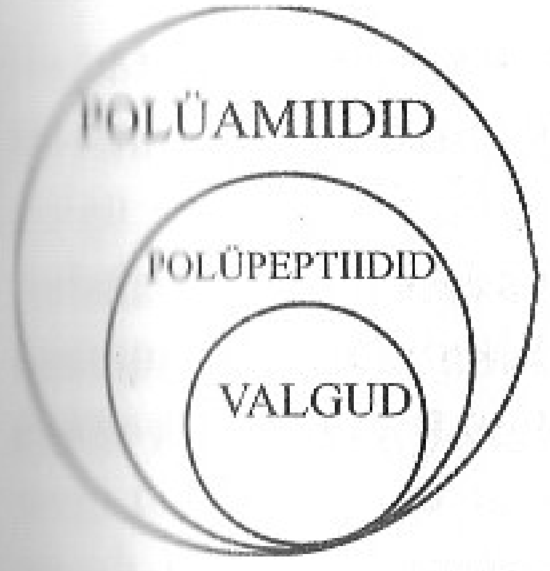
Polüamiidkiul on suur tõmbetugevus, ta on vastupidav kulumise ja korduva painutamise suhtes. Sel põhjusel tekitas polüamiidkiu leiutamine revolutsiooni

tekstiilitööstuses. Nailon-6,6 sünteesis esmakordselt W.H. Carothers suurfirma „Du Pont de Nemours & Co" laboratooriumis USA-s 1935. a. See osutus paljutõotav... kiudmaterjaliks ning läks tootmisse 1938. a. Aastal 1939 tulid nailonsukad müüg... USA-s ning siis vallutasid väga kiiresti kogu maailma. Nailonsuka silmad ... jooksnud üles nii kergesti kui seni kasutatud siidsukkadel. Algul pakutigi uue... tootele tehniliseks nimetuseks *norun* (*no run* ~ ei jookse maha), kuid lõpuks jää... nimetuse *nylon* juurde. Kuna nailon-6,6 oli patenteeritud Du Ponti firma poolt, al... gasid kogu maailmas sarnaste polüamiidmaterjalide palavikulised otsingud. Saks... maal töötas „I.G. Farbenindustrie" välja nailon-6, selle tootmine algas 1940. ... Pärast Teist maailmasõda hakati nailon-6 tootma paljudes maades, kuna nüüd ... see vaba patendipiirangutest. Nõukogude Liidus kandis nailon-6 nimetust *kapro...* Saksamaal *perlon*, endises Saksa DV-s *dederon*.

Tööstuslikud polüamiidid (nailonkiud) on vähe hügroskoopsed (vaata keem... list struktuuri!), seepärast ei ole nailonkiust esemeid nii tervislik kanda kui villas... või puuvillaseid. Nailonkiud on toatemperatuuril keemiliselt küllaltki püsiv ka le... liste ja tugevasti lahjendatud hapete suhtes ega lahustu õlides ja bensiinis, kuid la... hustub siiski mõnedes orgaanilistes lahustites, näiteks atsetoonis. Iseloomulik ... nailonkiu madal kuumuskindlus. Mõned nailonkiud sulavad juba 160 °C juure... Üsna mõõdukal temperatuuril, isegi 70 °C juures, hakkab nailon õhuhapniku to... mel oksüdeeruma, ka leeliseline hüdrolüüs toimub sel temperatuuril märgatav... Kuigi neis tingimustes nailonist riideese ei lagune tervenisti, katkevad polümee... ahelad mitmest kohast, mis teeb kiu rabedaks ning lõpuks kutsub esile eseme kiir... vananemise.

Bioloogiliselt olulisi ühendeid, kus aminohapped on seotud amiidsidemete... tavatsetakse nimetada **peptiidideks**. Enamasti on siis tegemist α-aminohapete... Peptiidi molekulis olevat amiidrühma nimetatakse biokeemias **peptiidsideme...** Kaks aminohapet moodustavad dipeptiidi, kolm – tripeptiidi. Kui aminohapete ar... tõuseb üle kümne, räägitakse **polüpeptiididest.** Peptiidsidemega ühinenud amino... happejääkidest koosnevat ahelat nimetatakse **peptiidahelaks**. Peptiidahel on harili... kult lineaarne, kuid võib olla ka tsükliline. 2–10 aminohappejäägist koosneva... peptiide nimetatakse **oligopeptiidideks**. Oligopeptiidide hulgas on organismi... olulisi ühendeid – redoksfaktor glutatioon, antibiootikum gramitsidiin, hormoon... vasopressiin ja oksütotsiin, ravimeid ja ka ohtlikke mürkaineid.

Polüpeptiidide hulka kuuluvad ka valgumolekulide polüamiidahelad. Need on... moodustunud kodeeritavatest või neile vastavatest α-aminohapetest. Aminohappe... jääkide arv valgu peptiidahelas on tavaliselt 70–100.

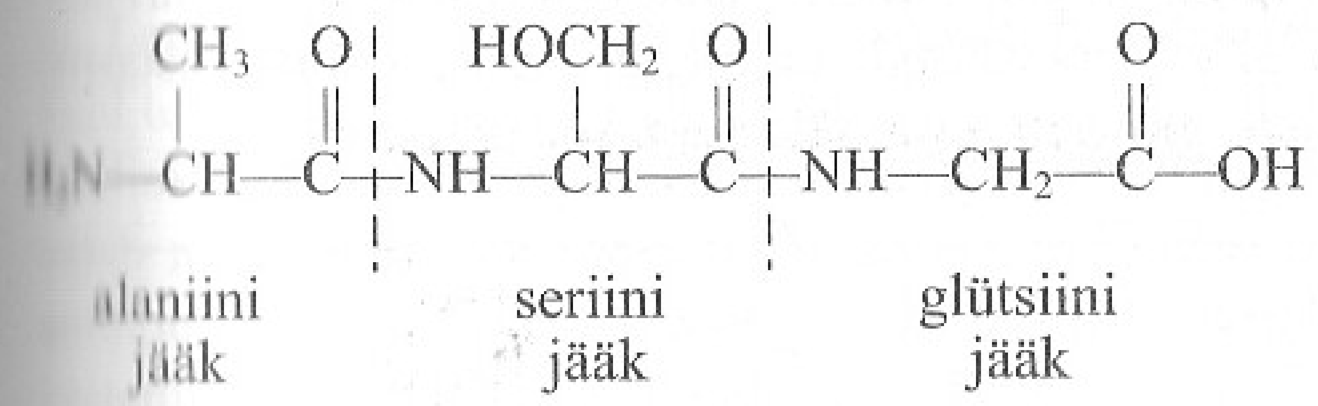


Valgud kuuluvad polüpeptiidide hulka, kuid kõik polüpeptiidid pole tingimata valgud. Kõik polüpeptiidid on aga kindlasti polüamiidid.

Peptiidide nimetused tuletatakse aminohapete nimetustest, alates vaba aminorühmaga happest. Kokku on lepitud, et valemites kirjutatakse see aminohape vasakule. Kõiki aminohappeid, mis peptiidsideme tekkest võtavad osa karboksüülrühmaga, märgitakse peptiidi nimetuses -üül-lõpuliste jääkidena. Viimane jääk säilitab aga oma nimetuse aminohappena.

Aminohapete nimetused ja tähtsümbolid leiad tabelist.

NÄIDE.



alanüülserüülglütsiin
e. sümbolitega
Ala-Ser-Gly

9.11. VALGUD

Valgud ehk proteiinid koosnevad ühest või mitmest omavahel seotud polüpeptiidahelast. Aminohappejääkide arv valgumolekulis ulatub sadadesse ja isegi tuhandetesse, kuid ühes polüpeptiidahelas on harva üle saja aminohappejäägi. Valkude molaarmass asetseb piirides 10^4– 6×10^7.

Lihtvalgud on ehitatud ainult aminohapetest lähtudes, **liitvalkudes** esineb peale lihtvalgulise osa veel mittevalguline täiendav ehk prosteetiline rühm. Selleks võib olla sahhariidi, rasvataolise aine või mõne muu väiksemamolekulaarse aine molekul, millega omakorda võivad olla seotud metalliioonid.

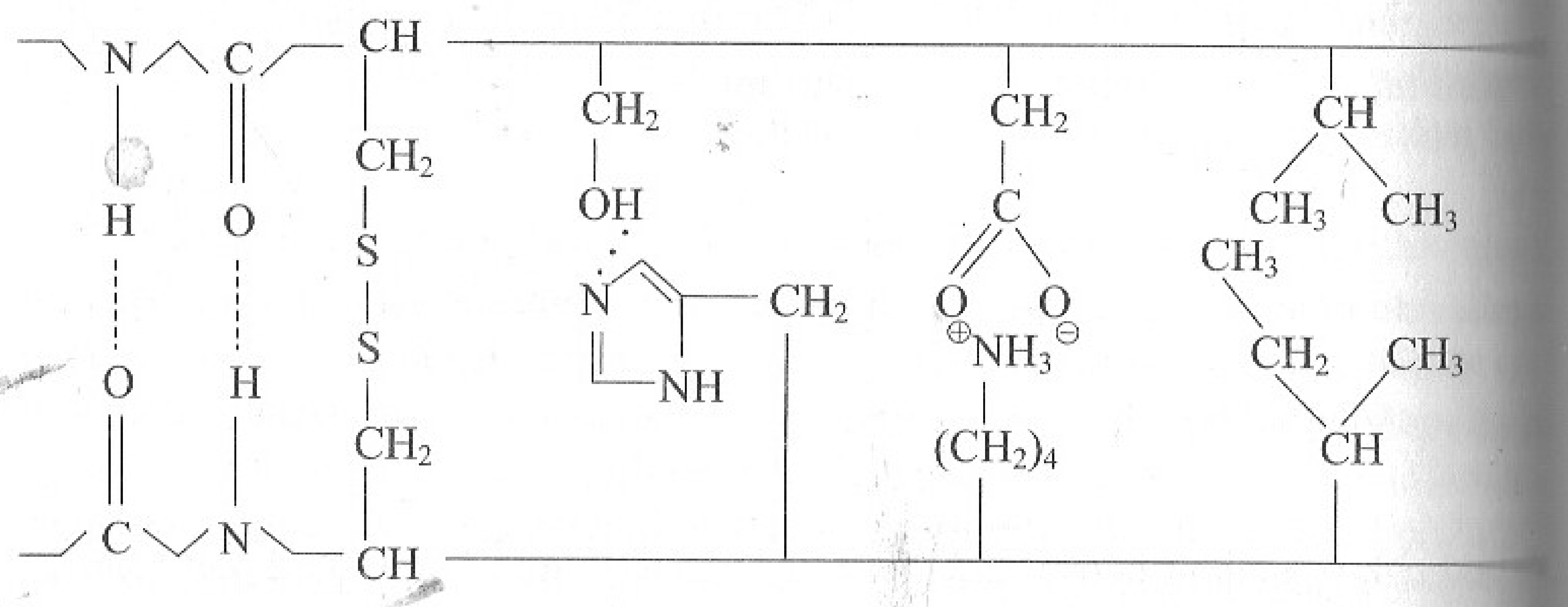
Valkude struktuuri ja valkude funktsioone elusorganismis on põhjalikult käsitletud bioloogiakursuses, seepärast tuletame siinkohal meelde vaid kõige olulisema ning peatume üksnes mõnel küsimusel.

Valke on kümneid ja sadu tuhandeid. Nad erinevad omavahel eeskätt ahelate pikkuse ja neis esinevate aminohapete järjestuse poolest. Juba valgu biosünteesi käigus keerdub peptiidahel ruumiliseks struktuuriks. Seda hoiab koos hulk nõrku keemilisi sidemeid.

Valkude ruumiline ehitus on mitmekesine. **Fibrillaarvalgud** on vees lahustumatud ja enamasti kiulise ehitusega. Need on kollageenid (sidekoe, kõhrede, luude ja naha struktuurivalgud), keratiinid (villa, karvade, küüniste materjal), müosiinid (lihasvalkude esindajad) jt.

Globulaarvalgud on korrapäratu keraja molekuliga ja sageli vees lahustuvad. Nende hulka kuuluvad kõik ensüümid, hapnikku transportivad valgud, valgulised hormoonid, antikehad jt. organismile väga tähtsad valgud.

Ainult kindla struktuuriga valgu molekulil on elusrakule vajalikud keemilised omadused. Valkude ruumiline struktuur on aga ebapüsiv. Välja arvatud tugevad kovalentsed disulfiidsillad tsüsteiini jääkide vahel, fikseerivad valgu struktuuri suhteliselt nõrgad jõud: vesiniksidemed, ioonilised sidemed ja hüdrofoobne vastastikmõju*. **(Vaata skeemi! Milliste aminohappejääkidega on tegemist?)**.



Temperatuuri tõstmine lõhub nõrgad sidemed ja valgud kaotavad oma bioloogilise aktiivsuse, näiteks võime katalüüsida keemilisi reaktsioone.

* *Hüdrofoobset vastastikmõju põhjustab süsivesinikahelate väga nõrk omavaheline tõmbumine (vt. ka p. 2.4.).*

Vees lahustuvad valgud moodustavad kolloidlahuseid. Hapete, leeliste, soolade ja orgaaniliste lahustite toimel sadestuvad valgud lahusest. Seejuures muutub ka valgu struktuur. Seda protsessi nimetatakse **valgu denatureerumiseks.** Kui denatureerimise käigus ei rikutud valgu primaarset struktuuri (s.t. peptiidahelat ennast ega ka asendusrühmi aminohappejääkides), võib valk temale omastes tingimustes (lahuse õige koostis, sobiv temperatuur) end esialgsesse vormi tagasi kerida ning isegi taastada oma bioloogilised omadused. Paljud mürkained ongi seepärast mürgised, et nad seovad või muudavad peptiidahela ühtesid või teisi asendusrühmi ning rikuvad sel teel pöördumatult eluliselt tähtsa valgu (nt. ensüümi molekuli) struktuuri.

Valgud hüdrolüüsuvad hapete või leeliste toimel nii nagu polüamiidid ikka. Valgud hüdrolüüsuvad samuti vastavate ensüümide, proteaaside toimel. Hüdrolüüsi saadusteks on aminohapped. Seedimise käigus valgud hüdrolüüsitakse ning organismisse ja kudedesse lähevad ainult valkude laguproduktid aminohapete, vähesel määral ka oligopeptiidide näol.

Organismi enese valgud on pidevas vahetuses. Neid lammutatakse aminohapeteks ning sünteesitakse uuesti. Erinevate valkude eluiga kõigub minutitest nädalateni. Lammutamisel saadud aminohappeid kasutatakse uuesti valkude ehitamiseks, kuid teatav osa neist „läheb kaduma”, s.o. nad lõhutakse ning oksüdeeritakse süsinikdioksiidi, vee ja karbamiidi e. uurea (H_2NCONH_2) moodustumiseni. Seetõttu vajab meie organism pidevat aminohapete juurdevoolu toidu näol. Asendamatute aminohapete suhtes on see absoluutselt vältimatu. Mingisugust aminohapete salvestamist pole loodus ette näinud.

Erinevad toiduained annavad aminohappeid erinevas vahekorras. Taimedes esineb lüsiini minimaalselt, loomavalkudes aga suhteliselt rikkalikult. Taimedes leidub samuti väga vähe trüptofaani ja metioniini, mida aga loomorganismid peavad saama suhteliselt suurtes kogustes. Niiviisi osutuvad teatud aminohapped limiteerivateks (s.t. isegi üheainsa asendamatu aminohappe puudus kutsub meil esile valgudefitsiidi). Teised aminohapped puuduvat ei kompenseeri, vaid „üleliigsed” aminohapped lammutatakse energeetiliseks otstarbeks või muundatakse lõpptulemusena rasvadeks.

Eespool öeldule peab tõsist tähelepanu pöörama ratsionaalse toitumise korraldamisel. Tuleb arvestada, et ka mitte igasugune loomne toit ei sisalda asendamatuid aminohappeid piisavalt. Fibrillaarvalgud on suhteliselt vaese aminohappelise koostisega ning sisaldavad väga vähe asendamatute aminohapete jääke. Näiteks kollageen (kõhred, kõõlused, nahk) koosneb peamiselt glütsiinist (27 %), proliinist ja hüdroksüproliinist (kokku 29 %). Asendamatuid aminohappeid sisaldab kollageen aga mitu korda vähem kui piimavalk kaseiin.

9

Toiduainete valgusisaldus (%) on väga kõikuv. Ligikaudselt on see järgmine: sojajahu – ca 40, juust 20–30, liha 15–22, leib 10–12, riis 6–7, kartul ca 2. Olulisem on aga toiduaine aminohappeline koostis. Vaatle järgnevat tabelit! Esimeses tulbas on toodud FAO ja WHO (ÜRO juures asuvad toitlustamise ja tervishoiu organisatsioonid) soovituste kohaselt täiskasvanud inimesele tähtsamate asendamatute aminohapete tarvilikud kogused grammides 100 g toiduks tarvitatava puhta valgu kohta. Seda tuleks pidada „ideaalvalgu" koostiseks. Näeme, et piimavalk kaseiin on koostiselt väga lähedane ideaalvalgule. Ka nisuvalk oleks üldjoontes just nagu sobiv, kuid treoniini jääb puudu, lüsiini sisaldus on aga päris madal. Need ongi nn. limiteerivad aminohapped antud valgu jaoks. Sel põhjusel lisatakse saia taignale piima või isegi kohupiima, et saia toiteväärtust tõsta (toiteväärtust ainult kalorites mõõta oleks arutult ühekülgne). Kollageen on eriti vaene asendamatute aminohapete poolest. Kui ka tema kogust kahekordistada, osutuvad limiteerivateks aminohapeteks ikkagi metioniin ja trüptofaan. **Analüüsi iseseisvalt tabeli kolme viimast tulpa.**

TABEL.

Asendamatute aminohapete keskmine sisaldus g/100g puhta valgu kohta.

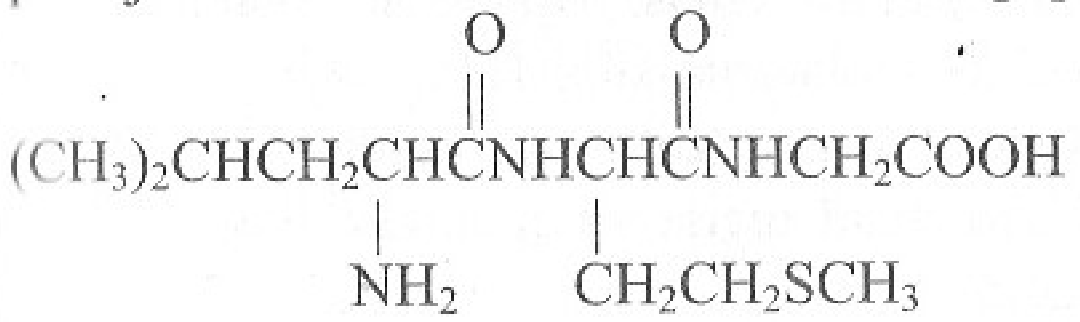
Aminohape	Ideaal-valk	Kaseiin (piima-valk)	Kollageen (kõhre-ja nahavalk)	Nisuvalk	Loomaliha (filee)	Kala (tursk)	Sojaoad
Isoleutsiin	4.0	6.1	2.6	4.0	4.3	4.4	5.2
Fenüülala-niin (+türo-siin)	6.0	11.3	3.5	>5	>4	>5	>5
Leutsiin	7.0	9.2	3.0	7.5	7.5	8.1	7.7
Lüsiin	5.5	8.2	4.4	2.5	8.0	9.4	6.1
Metioniin (+tsüsteiin)	3.5	3.1	0.8	>3	>3	>3	1.5
Treoniin	4.0	4.9	2.3	2.8	4.0	5.6	4.0
Trüptofaan	1.0	1.2	~0	1.1	1.3	1.2	1.3
Valiin	5.0	7.2	3.4	4.5	5.3	5.6	6.1

Tabelis on toodud tüüpilised näited, mille alusel võime teha mõningaid järeldusi toitumise suhtes. Liha, kala ja piimasaadused annavad meile kõiki aminohappeid soodsas vahekorras. Oluline on vaid, et me sööksime iga päev piisava hulga valku sisaldavat toitu. Taimsetes valkudes jääb puudu üksikuid aminohappeid. Ka sojavalku, mis on muidu väga lähedane ideaalvalgule, limiteerib metioniin.

Inimesed, kes ei söö liha, kuid tarvitavad mune ja piimasaadusi, ei peaks end nimetama taimetoitlaseks. Kes on aga täielikult pühendunud taimetoidule, peavad oma toiduratsiooni päris teaduslikult kokku panema. Vastasel korral võivad neid tabada mitmesugused valgudefitsiidist põhjustatud hädad. Eriti ohtlik on see kasvavas laste puhul. Pikaajaline valgudefitsiit võib neile jätta pöördumatu vaimse peetuse. Nälga peetakse üheks tõsisemaks globaalprobleemiks. Tõepoolest, sõna otseses mõttes nälgib vähemalt pool miljardit inimest. Ent mitu korda suurem on nende inimeste hulk, kes saavad küll kätte ellujäämiseks vajaliku energiahulga (peamiselt taimetoiduna), kuid kannatavad seejuures pideva valgupuuduse all.

ÜLESANDED

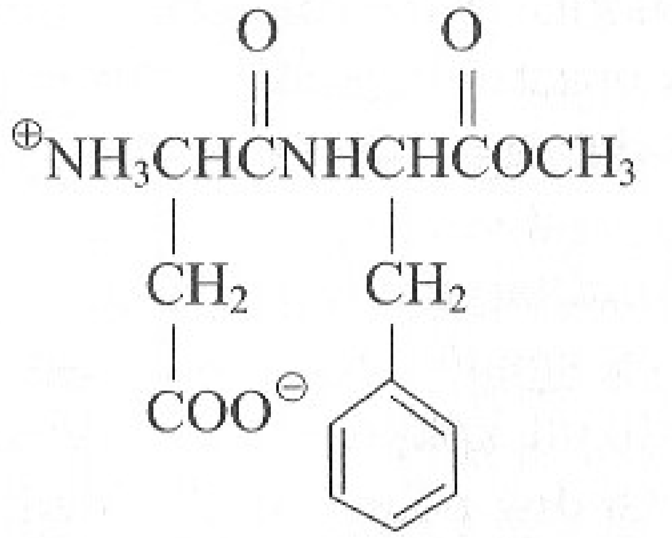
1. Millised loetletud aminohapetest on happelised, aluselised, neutraalsed: isoleutsiin, asparagiinhape, seriin, lüsiin, histidiin, glutamiin?
2. Kirjuta glutamiinhappe ja lüsiini kaksikioonid! Kirjuta reaktsioon Glu+NaOH ja nimeta saadus. Glutamiinhapet ja tema (vesinik)soolasid kasutatakse toiduainetööstuses ja kulinaarias toiduainete maitseomaduste parandamiseks (toidulisandid E 620 ja E 621-625).
3. Loetle, millised kodeeritavatest aminohapetest sisaldavad hüdroksüülrühma! Milline kodeeritav aminohape sisaldab protsentuaalselt kõige enam lämmastikku? Kui palju?
4. Kirjuta kopolümeer nailon-6,6-6. Milline on selle lämmastikusisaldus?
5. Koosta lühike õpetus nailonesemete pesemiseks-puhastamiseks ja põhjenda kõiki ettekirjutusi keemiliselt!
6. Kas järgnev peptiid on dipeptiid, tripeptiid või tetrapeptiid? (Märgi peptiidsidemed!) On see peptiid happeline, aluseline või neutraalne? Milliste aminohapete jääkidest ta koosneb? Nimeta see peptiid!



9

ÜLESANDED

7. Tehismagusaine aspartaam (E 951) on umbes 200 korda magusam kui suhkur. Tema struktuur on järgmine:



Millised aminohapped moodustuvad aspartaami täielikul hüdrolüüsil? Milline on aspartaami molekuli laeng a) happelises keskkonnas, b) aluselises keskkonnas?

8. Kirjuta peptiidid: Val-Ala-Ser-Leu ja Thr-Lys-Tyr-Glu. Milline neist on hüdrofoobsem, kumb lahustub vees paremini? Kummal peptiidil on suurem võime a) ioonsete sidemete moodustamiseks, b) vesiniksidemete moodustamiseks?

9. Loetle, millistest keemilistest elementidest koosnevad lihtvalgud!

10. Võrdle tärklise ja valkude astmelist hüdrolüüsi leeliste ja hapete toimel!

11. Milliseid sidemeid valgu struktuuris lõhub a) temperatuuri kõrgendamine, b) keskkonna happelisemaks muutmine, c) keskkonna aluselisemaks muutmine, d) redutseerivate ainete lisamine?

12. Enne tulel küpsetamist leotatakse liha vähemalt ööpäev marinaadis, mille lahus sisaldab äädikat, maitseaineid ja suhkrut. Miks läheb liha selle tagajärjel pehmemaks? Kas suhkrulahus annaks sama tulemuse?

13. Villa valk on keratiini tüüpi. Tema polüpeptiidahela koostis on üldjoontes järgmine (aminohappejääke protsentuaalselt nende koguarvust ahelas): Glu – 11,5, Ser – 11,3, Gly, Leu, Pro – igaühte ca 10 %, Arg, Asp, Thr, Cys, Ala, Val – igaühte keskm. 6 %, teisi vähemal määral.
   - Hinda, kas vill on pigem happeline või pigem aluseline valk.
   - Mida võiks arvata villa toiteväärtusest?
   - Võrdle villa ja nailonit hüdrofiilsuse seisukohast. Mis tingib need erinevused? Kumb materjal on hügieenilisem?
   - Arvuta ligikaudselt väävli sisaldus villas. Tavaliselt võetakse ühe aminohappejäägi keskmiseks molaarmassiks 120.

14. Tänapäeval ilmub kõikvõimalikke kirjutisi toitumise kohta. Mõnes neist on väidetud, et teatud toiduained „annavad meile väärtuslikke ensüüme". Mille poolest on selline väide harimatu?

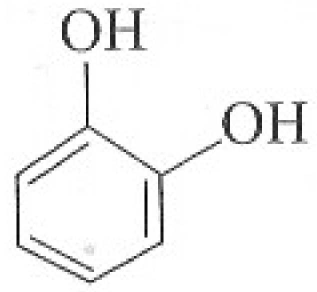
10 ARENEENID

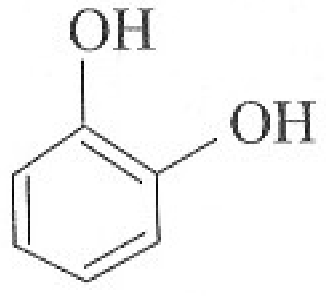
10.1. AROMAATSED ÜHENDID

Küllastumata ühendite peatükis oli vihjatud, et kaks üksiksidemega eraldatud kaksiksidet, nagu näiteks 1,3-butadieenis, käitub teatud tervikuna. Butadieenis on kõrvuti neli sp^2-süsiniku aatomit. Sarnaselt on 1,3,5-heksatrieenis $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ kõrvuti kuus sp^2-süsiniku aatomit. Need aatomid mõjutavad teineteist selliselt, et mingi osa nende π-elektronpilvest saab ühiseks kogu ahelale (delokaliseerub). Tulemusena ei ole sidemed päris täisarvkordsed ja mis veel olulisem, need ühendid reageerivad erinevalt isoleeritud kaksiksidemetega ühenditest. Erinevusi nähtub ka füüsikalistes omadustes. Näiteks eriti pikad seda liiki kaksiksidemete ahelad (konjugeeritud kaksiksidemete ahelad) neelavad väikese energiaga valguskvante, mistõttu need ained osutuvad värviliseks (meenuta karoteeni, porgandi värvainet!). Peaaegu kõik värvilised orgaanilised ained sisaldavad pikki kaksiksidemete ahelaid.

Kui 1,3,5-heksatrieeni ahel mõtteliselt tsükliks keerata, tekib veelgi erilisem struktuur. Niisugusele ühendile, 1,3,5-tsükloheksatrieenile, molekulvalemiga C_6H_6, vastab ammu tuntud ühend benseen, kuid nende omadused ei klapi omavahel üldse. Selgub, et benseeni molekuli energia on palju madalam, seega benseen on palju püsivam kui oletatav tsükloheksatrieen. Teades küllastumata ühendi keemilisi omadusi, võiksime ennustada liitumisreaktsioone tsükloheksatrieeni kaksiksidemetele, kuid benseen selliseid reaktsioone ei taha anda. Benseenil on veel rida füüsikalisi ja keemilisi omadusi, mis üldse ei tulene tsükloheksatrieeni struktuurist. Muu hulgas selgub, et süsiniku aatomite vaheline kaugus (C–C sideme pikkus) benseenis on vahepealne, võrreldes etaani ja eteeniga: etaan 154 pm, benseen 140 pm, eteen 132 pm.

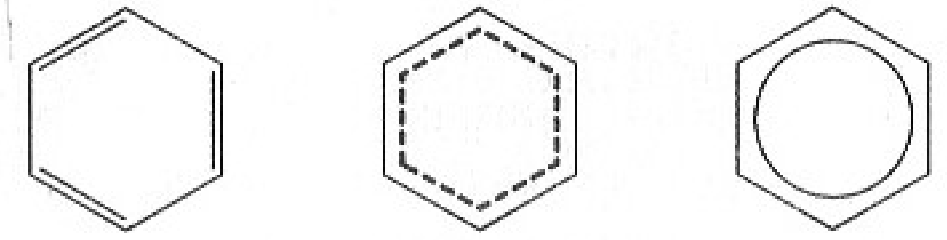
Tsükloheksatrieeni valemit rakendades võiks oletada, et kahe asendajaga benseen annab kaks erinevat isomeeri:





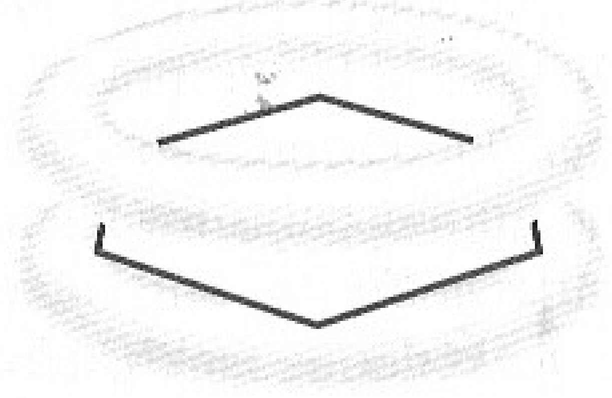
Tegelikult neil kahel oletataval ühendil mingeid erinevusi ei ole – nad on sa-masead. Seega on benseeni molekulis kõik sidemed ühesugused. Lisaks on benseeni molekul täiesti sümmeetriline moodustis, milles kõik aatomid asetsevad ühel tasapinnal, erinevalt tsükloheksaanist, mis moodustab ruumilise struktuuri.

Järelikult on benseeni korral tegemist erilise struktuuriga, mida klassikaliste struktuurivalemitega pole võimalik täpselt väljendada. Nagu teame, pole neid mittetäisarvulisi sidemeid ette nähtud. Nagu juba jõudsime järeldada, on benseeni süsinikevahelised sidemed justnagu poolteisekordsed. Benseeni kujutamiseks on soovitatud mitmesuguseid mooduseid, näiteks



lihtsustatud (klassikaline) | poolteistkordsete sidemetega | sümboolne

Järeldus, et benseeni C–C sidemed on justnagu 1,5-kordsed, pole mitte kõige olulisem. Tähtsam on, et kogu benseeni **süsiniku aatomite tsüklil on ühine π-elektronide pilv,** mis ühendab endas kuut π-elektroni ning hõlmab teatud ruumiosa kahel pool tasandilist tsüklit. Seda võiks mõneti lihtsustatult kujutada nõnda:

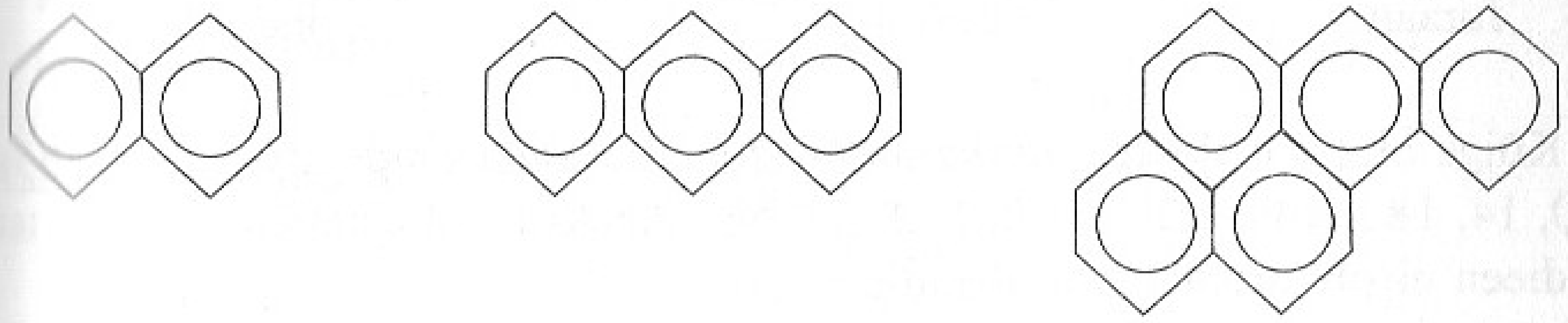


Benseeni molekuli struktuuri nimetatakse **aromaatseks struktuuriks.** Asendatud benseeni molekulides sisaldub benseeni tuum ja seda nimetatakse **aromaatseks tuumaks.**

Aromaatsetes tuumades on tervet tsüklit hõlmav π-elektronide pilv. Aromaatsed tuumad on tasapinnalise ehitusega.

Aromaatsele struktuurile iseloomulik π-elektronide pilv võib hõlmata ainult üheainsa tsükli, aga ta võib ulatuda ka üle terve mitmetsüklilise molekuli.

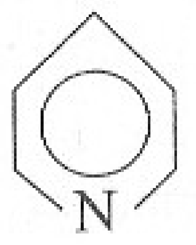
Mitmetsüklilised aromaatsed tuumad:



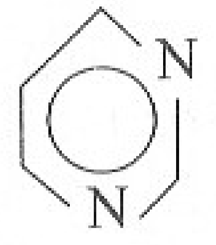
naftaleen | antratseen | bensopüreen

Mitmetsüklilistes aromaatsetes süsteemides, aga ka asendajatega benseenitsüklites pole kõik sidemed päris võrdsed ega ole ka kusagil täpselt poolteisekordsed nagu benseeni molekulis. Sellegipoolest ei ole nad ka täisarvkordsed nagu hüpoteetilises tsükloheksatrieenis. Seepärast kasutame poolteisekordsete sidemetega tsükli sümbolit edaspidi kõigi aromaatsete ühendite valemites nende aromaatse iseloomu tähistamiseks ja rõhutamiseks. **Rõngas tsükli sees tähistab aromaatset struktuuri**, kuid see pole ainuke võimalus aromaatsuse märkimiseks.

Aromaatne tuum ei pea koosnema ainult süsiniku aatomitest. Sellesse võivad kuuluda ka teiste elementide, kuid tingimata sp^2 valentsolekus aatomid. Näiteks püridiin ja pürimidiin on aromaatsed heterotsüklilised ühendid – nende tsüklis on peale süsiniku aatomite veel lämmastiku aatomid (heteroaatomid).



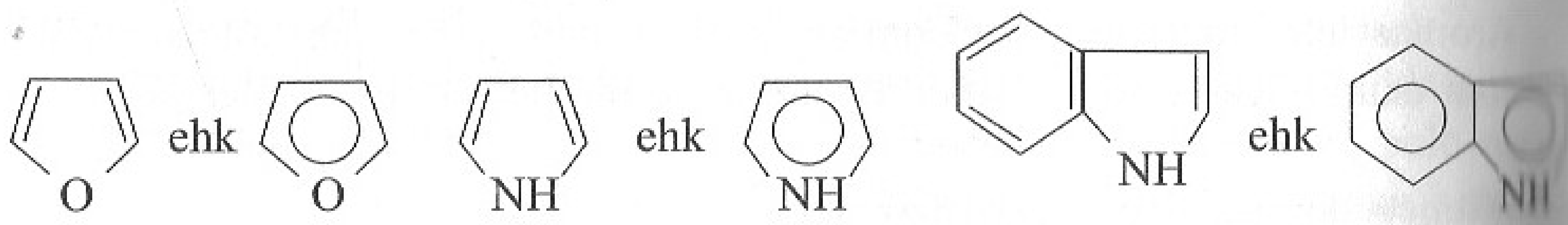
püridiin



pürimidiin

10

Aromaatne tuum võib koosneda ühest kuuelülilisest tsüklist, see võib olla mitmetsükliline, nagu eespool toodud näidetes, ja võib olla üldse mitte kuuelüliline. Näiteks on järgnevad ühendid samuti aromaatsed:



furaan pürrool indool

Kõige olulisemaks tunnuseks on ühistunud π-elektronide arv. See peab olema 6, 10, 14, 18 ... ($4n + 2$, $n = 0, 1, 2, ...$). Nii näiteks tsüklooktatetraeen ega tsüklobutadieen ei ole aromaatsed ühendid.

Nimetust „aromaatsed ühendid" ei tarvitse võtta tähttähelt. Esialgu leiti need aromaatseid ühendeid kivisöetõrvast, mis lõhnab üpris vängelt. Ka mitmetel neist ainetest oli spetsiifiline lõhn. Palju hiljem, kui selgitati aromaatsete ühendite struktuur, ilmnes, et sellesse klassi kuuluvail aineil ei ole tingimata tugevat aroomi, termin kui selline on aga ammu kinnistunud.

Benseeni tsüklilise struktuuri avastamine saksa keemiku A. Kekulé poolt (1865. a.) oli suur samm edasi orgaanilise keemia arengus. Valemile C_6H_6 oli raske vastavusse seada lahtise ahelaga struktuuri, mis oleks kooskõlas valentsireeglitega. Tsüklilisi ühendeid sellal veel ei tuntud. Kekulé geniaalsus selles seisnebki, et ta esitas benseeni jaoks tsüklilise struktuuri. Tõsi küll, juba Kekulé ise mõistis, et tsükloheksatrieeni valem ei kajasta õigesti benseeni omadusi ning ta oletas siis, et benseeni tsüklis üksik- ja kaksik-sidemed vahetavad kohti väga kiiresti. Tänapäeval teame, et see ei ole päris nii.

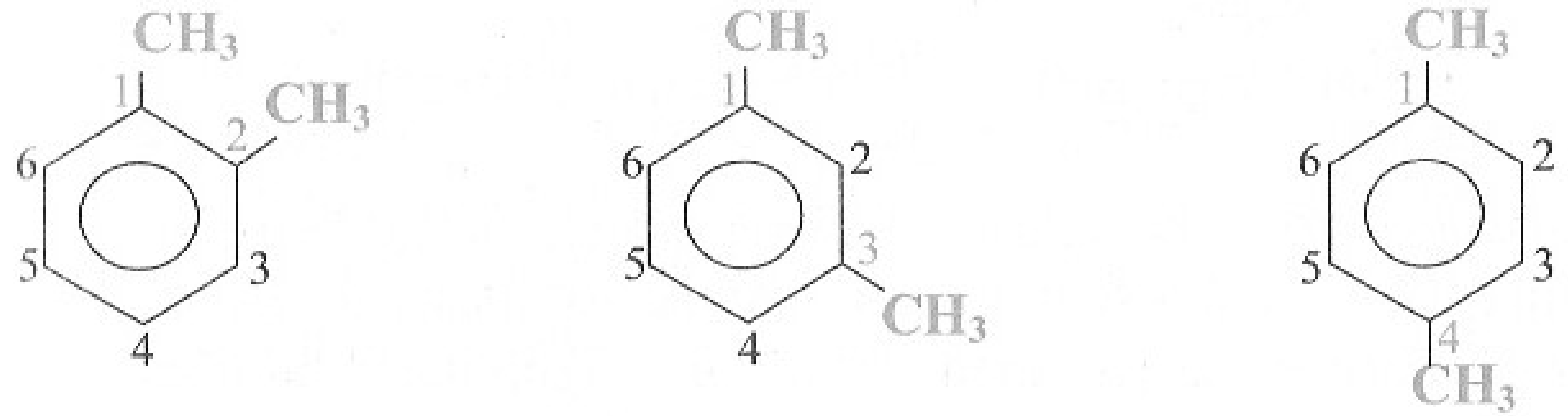
Paljudel aromaatsetel ühenditel, eriti mitmetuumalistel, on kasutusel triviaalnimetused. **Aromaatsete ühendite üldnimetus on *areenid*.** Areenist moodustunud asendusrühm kannab nimetust arüülrühm ja teda võib tähistada sümboliga Ar. Näiteks naftaleen annab naftüülrühma. On üks oluline erand. **Benseenist moodustunud asendusrühm kannab nimetust *fenüül*.**

10

Areenide puhul esineb isomeeria eriliik – asendiisomeeria. Selle selgitamiseks vaatleme dimetüülbenseene ehk ksüleene. Nende, nagu kõigi teistegi kahe ühesuguse või erineva asendusrühmaga benseenide korral on võimalik kolm isomeeri:

- **orto** isomeeris on asendusrühmad kõrvuti (1,2-isomeerid rahvusvahelise nomenklatuuri kohaselt);
- **meta** isomeeris on asendajaga süsinike vahel veel üks süsiniku aatom (1,3-isomeerid);
- **para** isomeeris paiknevad asendajad benseenituuma suhtes diametraalselt (1,4-isomeerid).

Ksüleeni isomeerid:



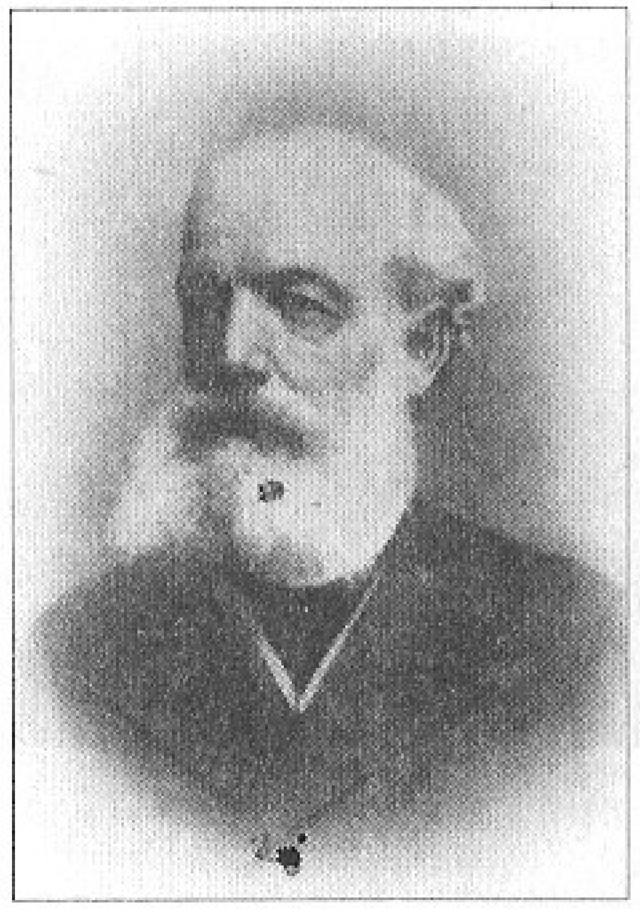
1,2-dimetüülbenseen
o-ksüleen

1,3-dimetüülbenseen
m-ksüleen

1,4-dimetüülbenseen
p-ksüleen

Asendiisomeerid on alati erinevate füüsikaliste ja keemiliste omadustega. Ka bioloogilise aktiivuse poolest võivad isomeerid oluliselt erineda.

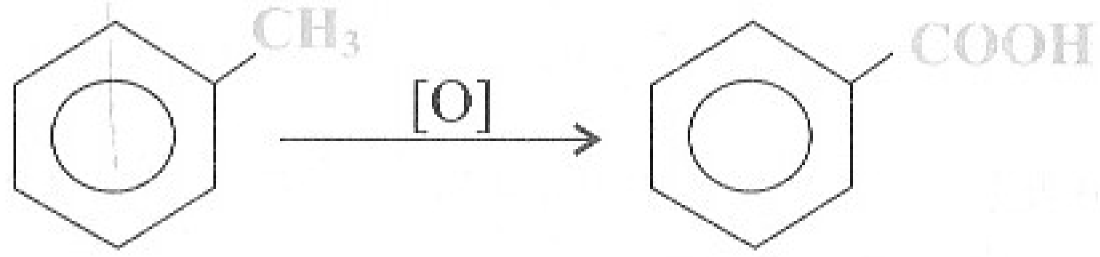
AUGUST KEKULÉ (1829–1896) oli üks neist, kes lõid struktuuriteooria (teised olid Cooper, Erlenmeyer, Butlerov jt). Oma autobiograafias ta meenutab, et ajal, kui õpiku kirjutamine ei edenenud (u. 1862), jäänud ta kord kamina ees tukkuma. Poolunes ilmutunud aatomite ahelad, mis keerelnud ja väänelnud madudega sarnaselt. Äkki haaranud üks selline madu end sabast. Rabatuna sellest, ärganud Kekulé ja järgnenud öö jooksul pannud kirja benseeni struktuuri hüpoteesi. Tõsi küll, 1861. a. esitas Austria füüsik Joseph Loschmidt benseeni tsüklilise valemi, kuid ilma põhjenduseta. Arvatakse, et see võis aidata Kekulél jõuda oma struktuuriteooriani.



ELULUGU

10.2. AROMAATSETE ÜHENDITE OMADUSED

Nagu juba eespool mainitud, iseloomustab aromaatset tuuma suur energeetiline püsivus. Seepärast on aromaatsed tuumad tavaliste oksüdeerijate suhtes küllalt vastupidavad. Aromaatsetest tuumadest kergemini oksüdeeruvad tuumaga seotud alküülrühmad. Nii oksüdeerub tolueeni metüülrühm kaaliumpermanganaadi toimel karboksüülrühmaks:

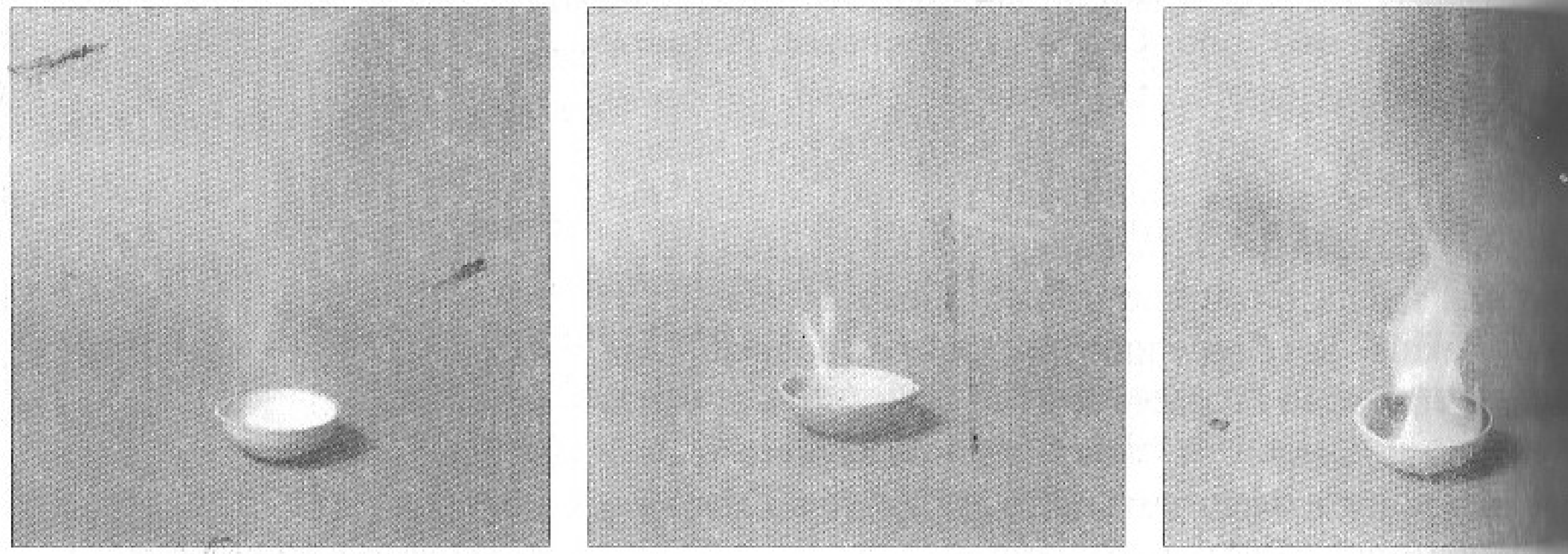


tolueen (metüülbenseen) — bensoehape (benseenkarboksüülhape)

Bensoehape tekib ka teiste alküülbenseenide oksüdeerumisel. Tugevamad oksüdeerijad lõhuvad aga ka aromaatse tuuma. Aromaatsed süsivesinikud on küllalt suure põlemisväärtusega ained. Tavalistes tingimustes õhu käes põledes tekib hapniku defitsiit ja seetõttu nad põlevad tugevalt tahmava leegiga.

Areenid on vedelikud või kristalsed ained. Asendamata ja alküülareenid on vähepolaarsed, seepärast nad ei lahustu vees, kuid lahustuvad süsivesinikes, eetris ja teistes mittepolaarsetes lahustites. Benseen lahustab hästi vaikusid, rasvu ja teisi vähepolaarseid aineid.

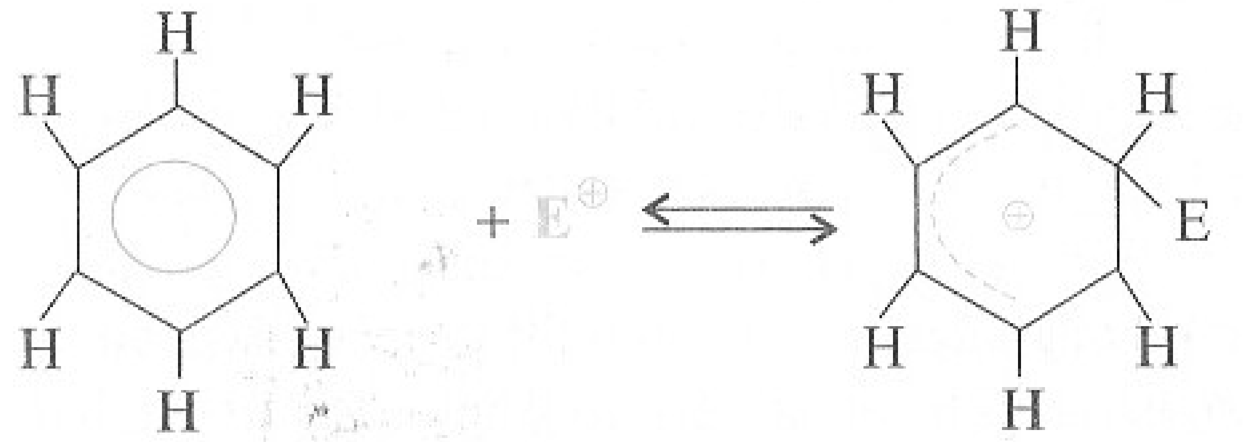
Orgaaniliste ainete põlemine:



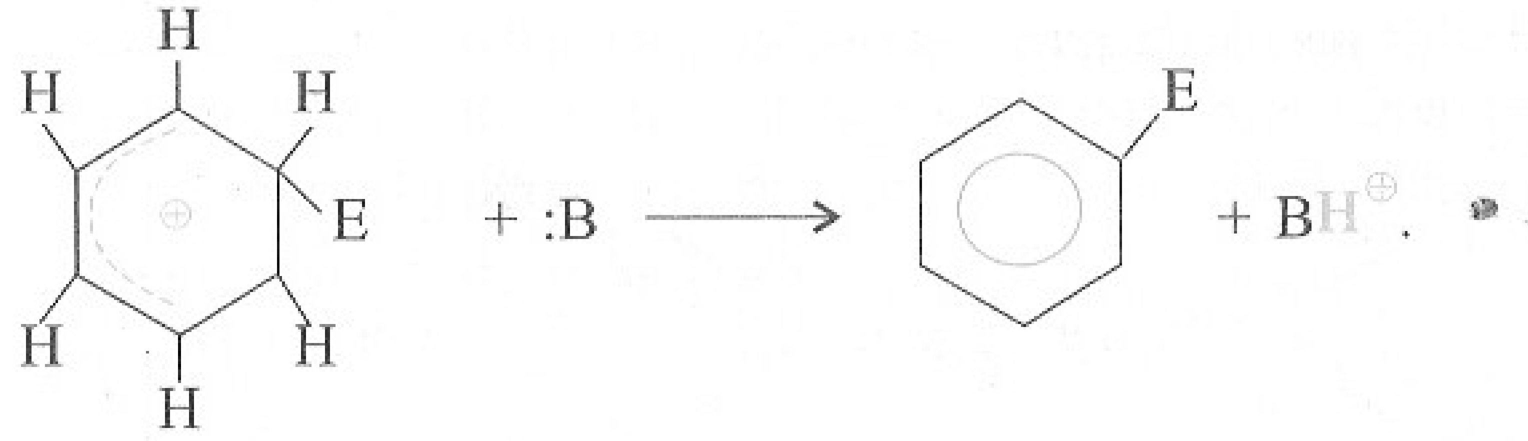
heksaan, *etanool,* *benseen.*

Aromaatsed süsivesinikud on sissehingamisel narkootilise toimega, suuremad kogused kutsuvad esile krampe ja võivad põhjustada äkksurma. Krooniline toime kahjustab närvisüsteemi, maksa ja eriti vereloomeelundeid. Nad mõjuvad nahale ärritavalt ning vedelad areenid tungivad kergesti läbi naha. Aromaatsed süsivesinikud on ohtlikud ained ning nendega ümberkäimisel tuleb olla väga ettevaatlik. Alküülasendatud benseenid on veidi vähem mürgised kui benseen. Mitte kõik aromaatsed ühendid pole mürgised. Benseenituum esineb bensoehappes (E210) ja mõnedes valkude koostises olevates aminohapetes. Seda sisaldavad ka kahjutud sünteetilised ained aspiriin, sahhariin, vanilliin.

Aromaatse tuuma keemilised reaktsioonid on määratud tema elektronstruktuuriga. Nagu kaksiksideme korralgi, ulatub aromaatse tuuma π-elektronpilv süsiniktsükli tasandist välja ning on seetõttu kättesaadav elektrofiili ründele. Niisiis, **aromaatne tuum on nukleofiilne reaktsioonitsenter, tema reageerimine algab elektrofiili ühinemisega.** Kaksiksidemel tekitab elektrofiili ühinemine ühega süsinikest elektrofiilse tsentri teisel süsinikul, millega siis ühineb nukleofiil. Aromaatse ühendi korral jaotub positiivne laeng tsükli kõigi ülejäänud aatomite vahel ühtlaselt, mistõttu nukleofiili ühinemine ei ole soodne.



Reaktsioon kulgeb lõpuni vaid siis, kui vaheühendi laeng antakse ära, näiteks prootoni ülekandmise teel alusele:



Näeme, et summaarselt toimub asendusreaktsioon, kus elektrofiil tõrjub välja (asendab) prootoni (teise elektrofiili).

Enamiku areenide iseloomulik reaktsioon on elektrofiilne asendusreaktsioon.

Benseeni korral ja paljudel teistel praktiliselt tähtsatel juhtudel on aromaatses elektrofiilses asendusreaktsioonis lahkuvaks rühmaks vesinik (saab prootoniks). Üldjuhul võib see olla ka mõni muu nõrgem elektrofiil, näiteks metalliaatom, mis lahkub katioonina. Metalli võib välja tõrjuda (asendada) ka prooton (elektrofiil).

Millised elektrofiilid reageerivad areenidega? See küsimus on põhjendatud, kui vaadelda tüüpiliste reaktsioonide lihtsustatud võrrandeid.

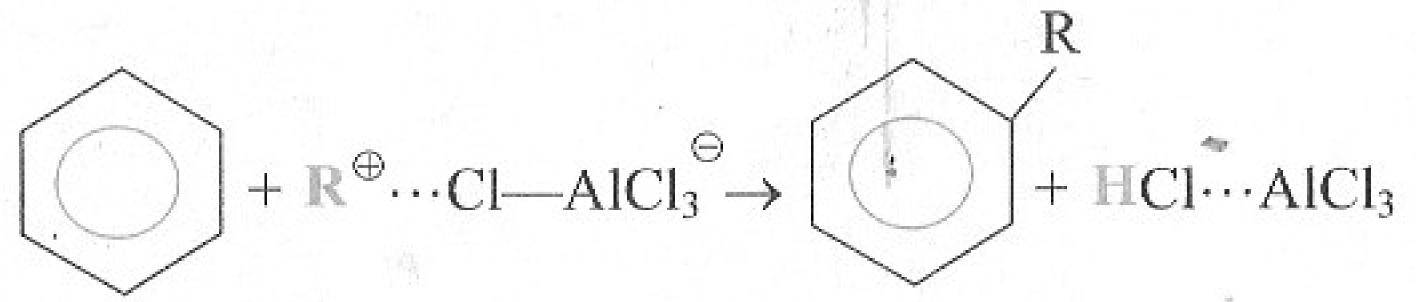
$C_6H_6 + RCl \rightarrow C_6H_5R + HCl$	alküülimine
$C_6H_6 + Cl{-}Cl \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$	halogeenimine
$C_6H_6 + HONO_2 \rightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$	nitreerimine
$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$	sulfoonimine

Ükski neist reagentidest ei ole iseenesest elektrofiil. Järelikult, kõigis neis reaktsioonides tuleb elektrofiilsus tekitada, s.t. vajalik on katalüüs. Loomulikult peab katalüsaator olema tugevalt elektrofiilne. Sellest lähtudes vaatlemegi nüüd areenide (benseeni näitel) elektrofiilse asenduse reaktsioone.

Alküülimisreaktsiooni lihtsast analüüsist järeldub, et elektrofiiliks peab olema alküülkatioon $R^{\oplus}$. Alküülhalogeniid iseenesest ei dissotsieeru sedavõrd, et selline reaktsioon oleks võimalik. Sünteesija lisab reaktsioonisegusse veevaba alumiiniumkloriidi, raudkloriidi või tsinkkloriidi. Loomulikult peab reaktsioonisegu olema täiesti veevaba. Siis on need soolad tugevad elektrofiilid, mis ühinevad alküülhalogeniidiga.

$$R{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons R^{\oplus}Cl{-}AlCl_3^{\ominus}.$$

See elektrofiil reageerib juba ladusasti!



Liidame reaktsioonivõrrandid, taandame tulemusest katalüsaatori ning oleme saanud eespool toodud üldvõrrandi.

Üpris sarnaselt kulgeb halogeenimisreaktsioon. Peame vaid silmas halogeenimolekuli polariseerumist katalüsaatori toimel:

$$Cl{-}Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons Cl^{\oplus}\cdots Cl{-}AlCl_3^{\ominus}$$

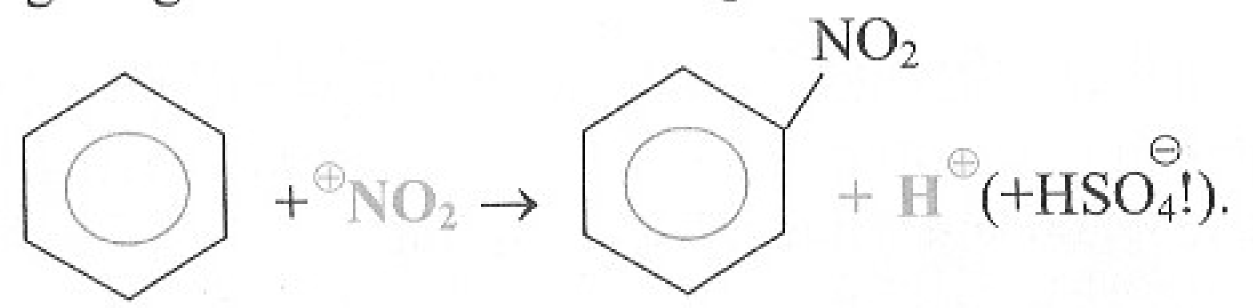
Nitreerimisreaktsioon on veidi keerulisem. Harilikult kasutatakse katalüsaatorina lämmastikhappest tugevamat hapet. Kõige käepärasem on selleks kontsentreeritud väävelhape. Lämmastikhape võtab vastu prootoni

$$HO{-}NO_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2O^{\oplus}{-}NO_2 + HSO_4^{\ominus}.$$

Loomulikult on selline kompleks väga ebapüsiv, kuid ta võib laguneda ka vee eraldumisega

$$H_2O^{\oplus}{-}NO_2 \rightleftharpoons H_2O + {}^{\oplus}NO_2.$$

Nitrooniumkatiooni ${}^{\oplus}NO_2$ moodustub õige vähe, kuid ta on erakordselt tugev elektrofiil ning reageerib otsekohe areeniga



Liites võrrandid saame jällegi ülal toodud üldvõrrandi.

Sulfoonimisreaktsioon läheb mõnevõrra sarnaselt, kuid ka see on keeruline protsess ning me ei vaatle seda siinkohal lähemalt. Peame meeles, et kõik neli nimetatud reaktsiooni on keemiatööstuses väga tähtsad tootmisprotsessid.

Asendatud benseeniga (areeniga) võib läbi viia uusi asendusreaktsioone. Kui asendusrühmaks on alküülrühm, hüdroksüülrühm (fenoolis) või aminorühm, kulgevad järgnevad asendusreaktsioonid ladusasti. Neid asendusrühmi nimetatakse aktiveerivateks rühmadeks. Nitrorühm või karboksüülrühm passiveerivad aromaatset tuuma ja siis toimuvad asendusreaktsioonid raskesti (vajalik pikaajaline kuumutamine, kuid saagised on sageli väikesed).

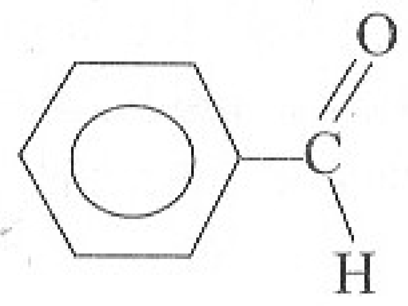
10.3. AREENIDE ESINDAJAID

Paljusid aromaatseid süsivesinikke eraldatakse kivisöetõrvast, mis tekib kõrvalsaadusena kivisöe koksistamisel. Nii toodetakse benseeni, tolueeni, naftaleeni, aromaatseid heterotsüklilisi ühendeid jpt. Benseeni leidub ka mõnedes naftasortides. Benseen ja alküülbenseenid on kasutusel lahustitena, kuid veel suuremas koguses kasutatakse neid teiste toodete lähteainetena.

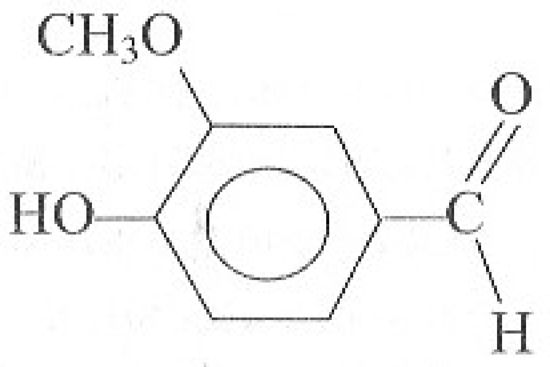
Mitmetuumalised aromaatsed ühendid, eriti need, mis sisaldavad üle nelja benseenituuma (nt. bensopüreen, mille valem on toodud eespool), on tugeva kantserogeense toimega. Sellised ained sisalduvad kivisöe- ja põlevkivitõrvas, samuti ka tubakasuitsus ja autode heitgaasides. Väga kõrge kopsuvähi risk suitsetajatel on oluliselt seotud polütsükliliste aromaatsete ühendite üliväikeste koguste pideva sissehingamisega.

Areenide hulka kuuluvad ka nende **funktsionaalühendid:** halogeeniühendid, hüdroksüühendid (fenoolid), amiinid, karboksüülhapped, nitroühendid jms. Fenoolid ning aromaatseid amiine vaatleme eraldi. Siinkohal nimetame mõned tuntumad ained.

Bensaldehüüd on mandlilõhna meenutava aroomiga vedelik. Aromaatne aldehüüd on ka kristalne aine vanilliin, mida leidub looduslikus maitseaines vanillis, kuid nüüd kasutatakse peamiselt sünteetilist vanilliini.



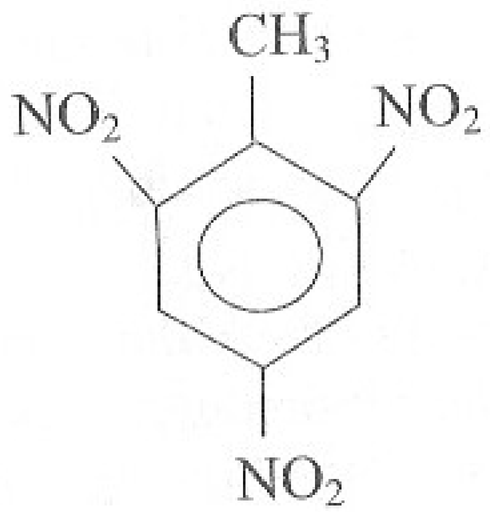
bensaldehüüd



vanilliin

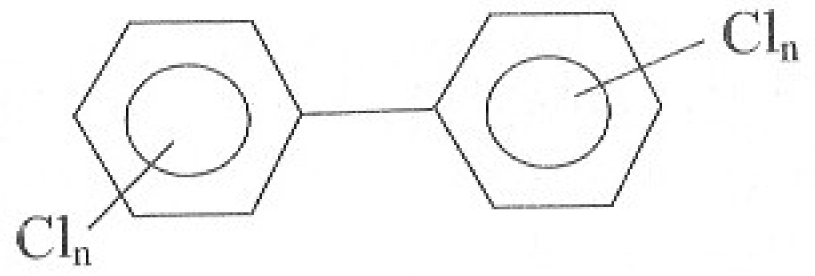
Bensoehape (benseenkarboksüülhape) on kõige lihtsam aromaatne karboksüülhape, mis on ka looduses laialt levinud (pohlades jt. marjades). See valge kristalne aine on kasutusel keemiatööstuses, aga ka säilitusainena (E 210). Konserveerimiseks kasutatakse ka bensoaate (E 211 – E 219) – nii soolasid kui ka estreid.

Aromaatsed nitroühendid moodustuvad nitreerimisreaktsiooni saadustena. Nitrobenseen on tähtis vaheühend paljude keemiatoodete valmistamisel. Enamik nitroühendeid on mürgised. Polünitroühendid on plahvatusohtlikud (vt. lämmastikhappe estrid). Üks laialdasemalt kasutatavaid lõhkeaineid on trinitrotolueen (trotüül, tool).

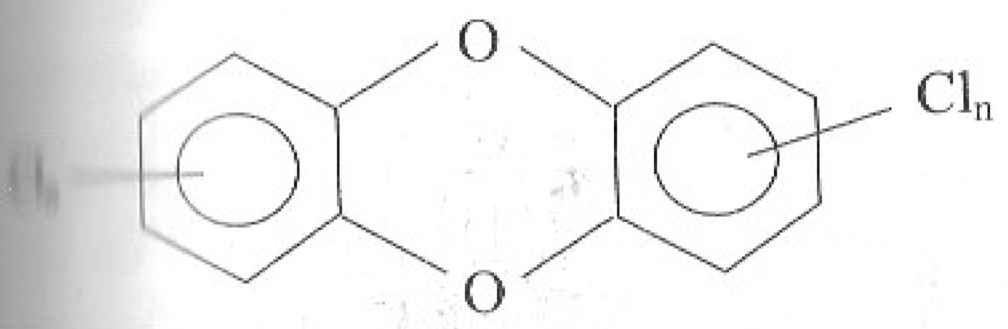


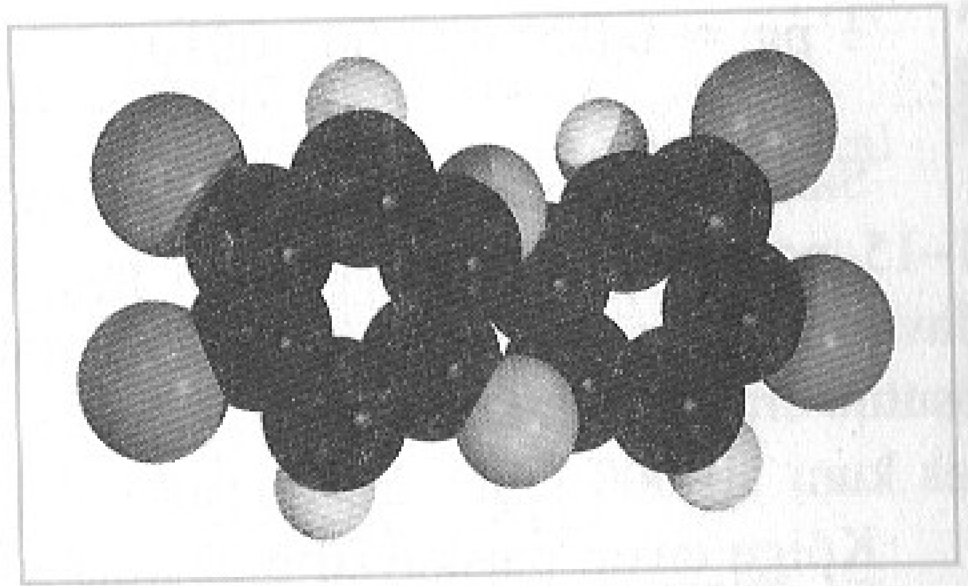
Eraldi nimetamist vajavad **aromaatsed halogeeniühendid**. Klorobenseen ja mõned teised lihtsamad ühendid on kasutusel lahustitena ning vaheühenditena tootmises.

Väga tõsist ohtu keskkonnale kujutavad polüklooropolütsüklilised ühendid. Need on eeskätt **polüklorobifenüülid**



ja polüklorodibensodioksiinid (tavakeeles dioksiinid)





Siin kasutatud veidi iseäralik tähistusviis rõhutab, et tegemist on rea isomeeridega, millistel on tuumades erinev hulk erinevates asendites paiknevaid kloori aatomeid.

Polüklorobifenüülid on kuumuskindlad ja raskestisüttivad vedelikud. Heade dielektriliste omaduste tõttu kasutatakse neid kondensaatorite ja kõrgepingetrafode isoleervedelikena, ka soojuskandjatena kõrgtemperatuurseadmetes jm. Loodusesse sattununa võivad nad püsida aastakümneid. Kuigi paljudes riikides on nende kasutamine nüüd keelatud, on näiteks Läänemeri polüklorobifenüülidega tugevasti saastunud.

10

Dioksiine õnneks keegi sihiteadlikult ei tooda, kuid nad moodustuvad, olg... väikestes kogustes, igasuguste halogeeniühendite põlemisel, samuti ka tööstusp... sessides, kus osalevad kloor ja orgaanilised ained. Nagu polüklorobifenüülid, on ka dioksiinid looduses äärmiselt püsivad.

Esmalt sai tuntuks polükloropolütsükliliste ühendite kantserogeenne toi... milles dioksiinid ületavad polüklorobifenüüle. Hiljem avastati nende teratogee... (loote väärarengut põhjustav) mõju. Nüüd on aga selgunud, et polükloropolütsükli... lised ühendid toimivad ka organismi immuunsussüsteemile, kutsudes esile mõn... sarnaseid nähteid nagu HIV viiruse poolt tekitatud. Need ühendid kandu... toitumisahelas läbi taimede loomadele ja edasi inimesele, kuid kuhjuvad rasvko... Kummalisel kombel, erinevalt loomadest, püsivad dioksiinid eriti kaua inime... organismis. Dioksiine peetakse ühtedeks kõige mürgisemateks tuntud aine... samal ajal võib erinevus kloori aatomite arvus ja asetuses dioksiinide mürgis... muuta kümneid tuhandeid kordi. Surmav kogus inimesele on mikrogrammid... kehakaalu kg kohta, kuid krooniline mürgistus on samuti üliohtlik. Luba... päevaseks koguseks täiskasvanuile peetakse 1–5 pg/kg, kuid juba on avald... arvamust, et seegi kogus võib olla ohtlik.

1 g = 1000 mg 1 mg = 1000 µg 1 µg = 1000 ng 1 ng = 1000 pg
1 pg = 0.000 000 000 001g

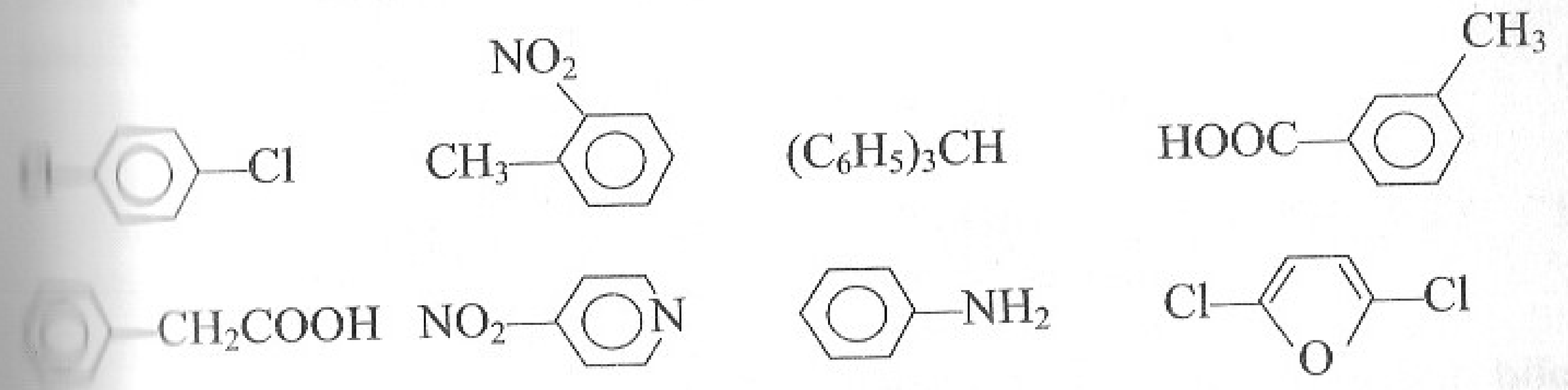
Samal ajal sisaldub (Rootsi andmetel) dioksiine lõhes 10–80 pg/g, heerin... 1–15 pg/g, rootslaste keskmises päevases piimakoguses 15–20 pg. Need on se... davõrd väikesed kogused, et dioksiinide määramine toiduainetes ja keskkonn... osutub erakordselt keeruliseks. Rootsis maksab ühe proovi analüüs dioksiinide su... tes kuni 10 000 USD. Eestis sellised laboratooriumid puuduvad.

Kõige enam paiskavad dioksiine keskkonda prügipõletustehased, metallurgi... tööstus ning paberi- ja tselluloositööstus. Maailmas otsitakse kloori asendajaid pa... beri pleegitamiseks, sest dioksiinide kartuses ei osteta paljudes maades kloori... valgendatud tualettpaberit, pabermähkmeid jm. Kodumajapidamises on väga ette... vaatamatu põletada kloori sisaldavaid materjale, näiteks polüvinüülkloriidist (PVC)... esemeid. Polüetüleeni ja polüpropüleeni põletamine on üldjuhul ohutu, kuid ahju... des ja lõketel ei tohiks põletada kunstmaterjalist jalatseid, kotte, tundmatust mate... jalist pudeleid, karpe jm. jäätmeid. Sellega saastame keskkonda enda kõige lähemas ümbruses ning ohustame seejuures ka iseennast.

10

ÜLESANDED

...nna ühenditele nimetus! (Harilikult võetakse aromaatne tuum tüviühendiks. ...eterotsüklites alustatakse numeratsiooni heteroaatomist. Asendinumbrid olgu ...imalikult väikesed).



...irjuta struktuurivalemid: m-dinitrobenseen, p-aminobensoehape, o-hüd...oksübensaldehüüd, 2-püridiinkarboksüülhape, 4-aminoklorobenseen, 1,2-di...enüületaan.

...) Mis on aromaatne ühend? b) Loetle aromaatse struktuuri põhitunnused! c) Milline on aromaatse ühendi reaktsioonitsenter? On see nukleofiilsus- või elektrofiilsustsenter?

Millised kodeeritavad aminohapped sisaldavad aromaatset tuuma?

Mitu isomeeri on ühe asendajaga naftaleenil? Kahe ühesuguse asendaja korral on isomeere 10. Joonista need!

Milline aine tekib benseeni redutseerimisel? Mis tekib etüülbenseeni oksüdeerimisel?

Miks areenid põlevad tahmava leegiga?

Kuidas võiks katseliselt eristada heksaani, hekseeni ja benseeni?

Kuidas viia läbi bromobenseeni sünteesi? Milline on broomi minimaalne kogus 157 kg bromobenseeni valmistamiseks?

Kuidas viia läbi nitronaftaleeni sünteesi? Kirjuta kõik reaktsioonivõrrandid! (NB: tekib 1-isomeer).

Meenuta alkaanide reaktsioone ning selgita, kuidas valmistada tolueenist klorometüülbenseeni ja 4-kloro-1-metüülbenseeni (kavanda sünteesi tingimused).

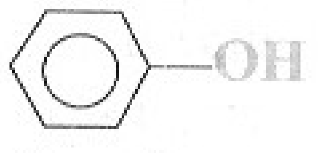
...sopropüülbenseeni sünteesimiseks benseenist võib kasutada 2-kloro- või 2-bromopropaani. Need on aga suhteliselt kallid, seepärast kasutatakse tööstuses propeeni või 2-propanooli. Mis võiks olla katalüsaatoriks ja milliste reaktsioonide kaudu protsess kulgeb? (Mõtle reaktsiooni olemusele ja meenuta p.6.3.!).

ÜLESANDED

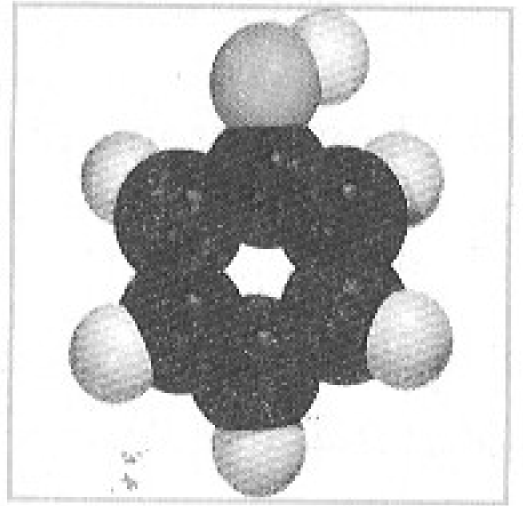
13. Aastaid tagasi kasutati pea kogu maailmas seemneteravilja puhtimiseks (see… haiguste tõrjeks) väga mürgist fungitsiidi ceresoli ⟨◯⟩—Hg—OOCCH_3. Mi… toimub selle ainega looduskeskkonnas (hapete toimel)? Kas reaktsioonisaadu… on vähem ohtlik?

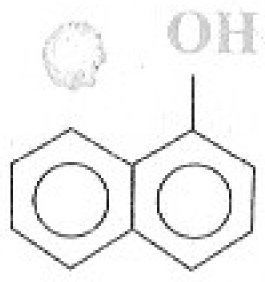
10.4. FENOOLID JA AROMAATSED AMIINID

Fenoolid on hüdroksüareenide üldnimetus. Üksainus ühend kannab nimetust lih… salt **fenool**, see on hüdroksübenseen. Dihüdroksübenseenid, trihüdroksübenseenid ja hulk teisi fenoole omavad samuti triviaalnimetusi.

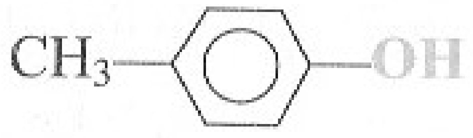


fenool

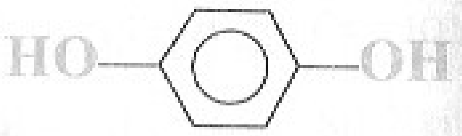




α-naftool
(1-naftool)



p-kresool
(4-metüülfenool)

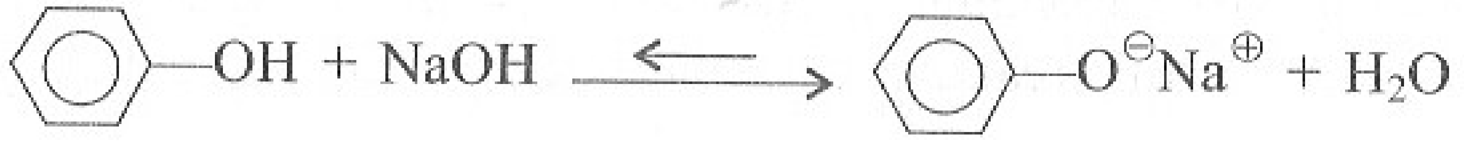


hüdrokinoon
(1,4-dihüdroksübenseen)

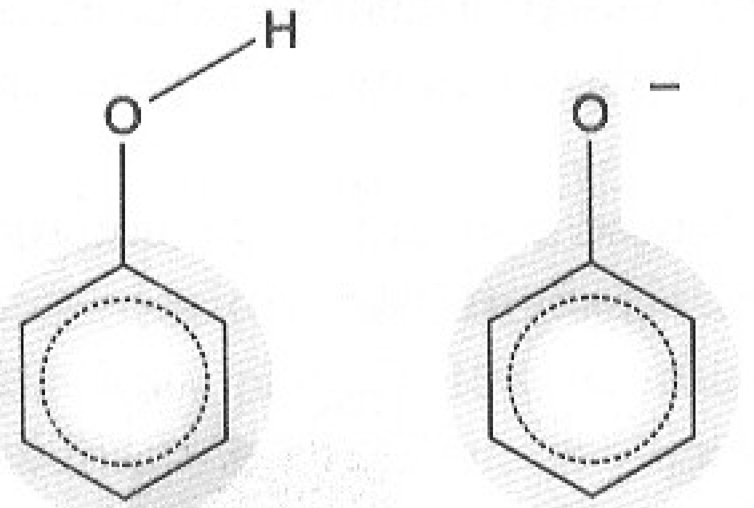
Fenoolid kui hüdroksüühendid kuuluvad alkoholidega ühisesse aineklassi, kuid neil on olulisi erinevusi. Fenoolide eripära põhjuseks on hüdroksüülrühma ja aromaatse tuuma tugev vastastikmõju, mis alkoholidel puudub.

Alkohol on äärmiselt nõrk hape. Tema reageerimisel leelisega tekib väga vähe alkoksiidiooni (alkoholaati). Fenoolid on märksa tugevamad happed, seepärast on fenoksiidiooni (fenolaadi) tekkereaktsiooni tasakaal nihutatud paremale.

$$CH_3CH_2OH + NaOH \rightleftharpoons CH_3CH_2O^{\ominus}Na^{\oplus} + H_2O$$



Tõsi küll, ka fenool on nõrk hape, süsihappest nõrgem, kuid ometigi ligi miljon korda tugevam hape kui etanool. Niisuguse erinevuse põhjustab fenoksiidiooni laengu ühistumine aromaatse tuuma π-elektronide süsteemiga. Sellist nähtust nimetatakse delokalisatsiooniks. Esmakordselt vaatlesime seda karboksüülhapete juures. Rõhutame siinkohal uuesti, et **laengu** (või ka ainult elektronipaari) **delokalisatsioon** ehk laialimäärimine on energeetiliselt väga soodne, see **stabiliseerib osakest.**



Nii nagu karboksüülhappe korralgi, laengu delokaliseerumine stabiliseerib fenoksiidiooni, ning eespool vaadeldud tasakaal on seepärast paremale nihutatud.

Teiselt poolt, laengu ja elektronipaari delokalisatsioon vähendab fenooli hapnikuaatomi kui nukleofiilsustsentri nukleofiilsust. **Seega alkoholid on nõrgemad happed kui fenoolid, kuid alkoksiidioon on tugevam nukleofiil kui fenoksiidioon.**

Delokalisatsiooni tõttu on fenoksiidiooni nukleofiilsus justnagu laiali määritud aromaatses tuumas. Sama nähtus esineb ka fenooli molekulis, kuigi veidi nõrgemal määral. Tulemusena on fenooli aromaatne tuum tublisti nukleofiilsem kui asendamata benseenituum. Seda näeme fenoolide ja eriti fenolaatide suuremas reageerimisvõimes, võrreldes benseeniga. Öeldakse ka, et **fenoolis on aromaatne tuum aktiveeritud.**

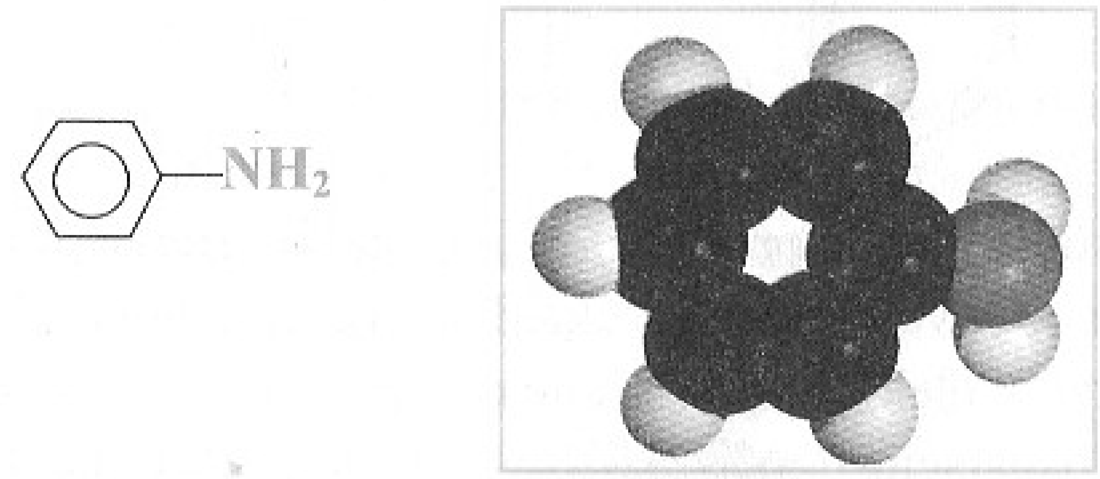
Tõepoolest, benseen reageerib broomiga vaid kõrgemal temperatuuril ja tingimata katalüsaatori manulusel. Seevastu fenool reageerib broomiga juba toatemperatuuril, kusjuures aromaatses tuumas asendub tervelt kolm vesiniku aatomit broomiga. Ka nitreerimisreaktsioon kulgeb fenooliga märksa ladusamalt kui benseeniga.

Hüdroksüülrühmast tingitud aromaatse tuuma reageerimisvõime kasv ilmneb ka oksüdeerumisreaktsioonides. Benseen oksüdeerub väga raskesti. Paljud fenoolsed ühendid, nii sünteetilised kui ka looduslikud, oksüdeeruvad õhuhapniku mõjul juba toatemperatuuril. Oksüdatsioonisaadused reageerivad edasi, tihtipeale ka omavahel liitudes. Niiviisi moodustuvad keeruka koostisega ja sageli tumeda värvusega ainete segud. Fenoolsete ühendite oksüdeerumist näeme tee tõmmise,

lõigatud puuvilja või kartuli tumenemisest õhu käes. Looduslikes materjalides le-duvad ensüümid oksüdaasid kiirendavad seda protsessi. Kuumutamisel ensüümi kaotavad oma aktiivsuse ja seetõttu tumenevad keedetud toiduained aeglasemalt.

Mitte üksnes hüdroksüülrühm ei ole vastastikmõjus aromaatse tuumaga. Ka aromaatse tuumaga seotud halogeeniaatomi elektronipaar delokaliseerub osaliselt aromaatses tuumas. Seetõttu on halogeeniaatomi ja aromaatse tuuma süsiniku va-heline side väga tugev. Nukleofiilsed asendusreaktsioonid, mis lähevad alküülhalo-geniididega üpris kergesti (alkoholi saamine jt.), ei toimu näiteks klorobenseenis üldse.

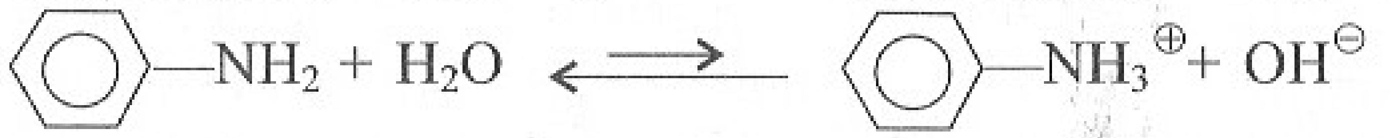
Fenoolidega mõneti sarnased ühendid on **aromaatsed amiinid**. Aromaatsete amiinide kõige lihtsam esindaja on **aniliin** (aminobenseen ehk fenüülamiin):



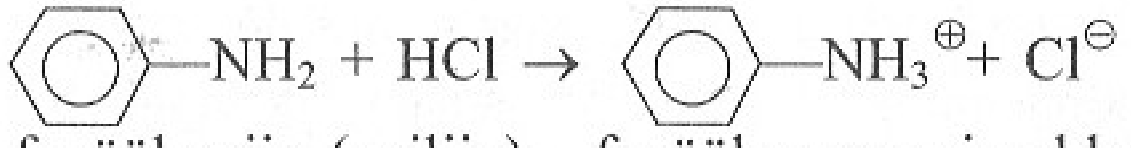
Kuigi fenoolid on happed ja aromaatsed amiinid alused, ühendab neid omavahel aromaatse tuuma ja sellega seotud asendusrühma vaheline vastastikmõju. Mõlemal juhul on aromaatse tuumaga seotud aatomi elektronipaar delokaliseeritud, mis kutsub esile omaduste erinevuse, võrreldes vastavate alküülühenditega.

Fenool (samuti ka fenoksiidioon) on nõrgem nukleofiil kui alkohol (alkoksiidioon). Täpselt samal põhjusel on aniliin ja teised aromaatsed amiinid palju nõrgemad nukleofiilid kui alküülamiinid. Analoogiliselt, kui vaadelda toimet happega (prootoniga), on aromaatsed amiinid palju nõrgemad alused kui alküülamiinid.

$$CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^{\oplus} + OH^{\ominus}$$



Aniliin on miljon korda nõrgem alus kui etüülamiin, seepärast tavalised indikaatorid ei näita tema vesilahuses aluselist reaktsiooni. Hapetega moodustavad aniliin ja teised aromaatsed amiinid siiski ammooniumsoolasid sarnaselt alküülamiinidega:



fenüülamiin (aniliin) fenüülammooniumkloriid

Aromaatsed amiinid oksüdeeruvad kergesti, nii nagu kõik amiinid. Värvitu vedelik aniliin muutub õhu käes seistes läbipaistmatult mustaks. Erinevalt fenoolidest, mille oksüdeerumisel hapnik ründab aromaatset tuuma, oksüdeerub amiinides eelkõige aminorühm. Moodustub hulk erinevaid saadusi, mis omakorda võivad üksteisega reageerida (kondenseeruda).

Mitmed aromaatsed amiinid, eriti aga aniliin on tähtis keemiatööstuse tooraine. Tänapäeval toodetakse maailmas enam kui miljon tonni aniliini aastas, peamiselt nitrobenseeni redutseerimise teel.

$$C_6H_5NO_2 + 6\ H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2\ H_2O$$

Aniliini kasutatakse polümeeride valmistamisel, temast tehakse värvaineid, ravimeid, kummivulkanisaatoreid ja paljusid teisi keemiatooteid.

Aromaatsed amiinid, sealhulgas ka aniliin, on väga mürgised. Nad kahjustavad närvisüsteemi ja hemoglobiini veres. Aniliin imendub kergesti läbi naha. Mõningatel aromaatsetel amiinidel (nt. naftüülamiinil) on avastatud kantserogeenne toime. Niisama ohtlikud on aromaatsed nitroühendid, kuna organismis redutseeritakse nitrorühmad aminorühmadeks.

10.5. FENOOLID MEIE ÜMBER

Fenoole saadi varem peamiselt kivisöetõrvast. Praegu valmistatakse neid suuremalt jolt sünteetiliselt. Fenoole leidub puu-, põlevkivi- ja kivisöetõrvas. Nende tootmise käigus satub fenoole looduskeskkonda.

Ühehüdroksüülsed fenoolid on tugevad närvimürgid, mis kergesti imenduvad ka läbi naha. Mitmehüdroksüülsed fenoolid on erineva toksilisusega, mõned neist tekitavad ka nahahaigusi. Üldiselt blokeerivad fenoolid redoksensüüme ning mõningaid elutähtsaid protsesse. Suures kontsentratsioonis toimivad fenoolid söövitavalt. Kõigil neil põhjustel kahjustavad fenoolid igasuguseid looma- ja taimorganisme. Sellel põhineb ka fenooli vesilahuse (vanem nimetus karboolhape) kasutamine desinfitseerimiseks. Fenool on kõige vanem Euroopa meditsiinis kasutatud antiseptik. Nüüd on ta küll ohutumate vahendite poolt välja tõrjutud.

Põlevkivitööstuse reostav toime on suurel määral seotud fenoolide sattumisega keskkonda. Põlevkivi utmisel vabanevad kresoolid (metüülfenooli isomeerid),

resortsiinid (1,3-dihüdroksübenseen ja selle metüül-, dimetüül- jt. derivaadid) ja mitmed teised fenoolsed ühendid. Osa neist läheb otseselt heitvette, osa uhutakse sademete poolt välja tuhamägedele veetavatest utmisjääkidest. Fenoolireostus on oluline osa Kirde-Eesti keskkonnaprobleemidest.

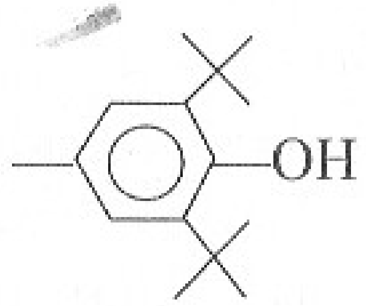
Siiski ei saa öelda, et kõik fenoolid on mürgised ja organismile kahjulikud. Paljud looduslikud ühendid on fenoolse iseloomuga. Nii on fenoolne ühend ka kõigis kehavalkudes leiduv aminohape türosiin. Fenoolseid ühendeid leidub kõikides taimeorganites (lehtedes, õites, viljades, vartes ja juurtes), kus neid ka sünteesitakse. Fenoole sünteesivad ka bakterid. Fenoolse iseloomuga on kõigis puitunud taimedes leiduv polümeer – ligniin. Selle struktuur on väga keeruline. Ligniini sisaldavate materjalide lagunemisel moodustuvad looduses humiinained. Nii on ka oluline osa mulla orgaanilisest ainest, turbast ja pruunsöest fenoolse iseloomuga. Kuna põlevkivi ning kivisüsi on samuti taimse või bakteriaalse päritoluga, pole üllatav, et nende utmisel vabaneb fenoolseid ühendeid.

Paljud taimsed värvained on fenoolse iseloomuga, need on flavonoidid.

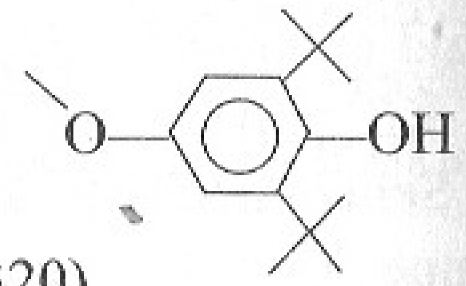
Taimedes esinevad need glükosiididena, mida nimetatakse antotsüaanideks. Need on punased, sinised või violetsed ning annavad värvuse paljudele taimeosadele (õied, lehed, viljad). Taimsed parkained – tanniinid – on samuti fenoolsed ühendid.

Tööstuses kasutatakse fenoolseid ühendeid miljoneid tonne aastas. Fenoolidest valmistatakse polümeerseid aineid plastmasside tootmiseks või vaheühendeid polümeeride saamiseks. Näiteks fenooli redutseerimisel saadakse tsükloheksanool, millest edasi valmistatakse nailon-6 lähteainet kaprolaktaami. Fenoolidest valmistatakse ka värvaineid, pestitsiide, ravimeid jpt. tooteid.

Fenoolid oksüdeeruvad kergesti õhuhapniku toimel, takistades samaaegselt teiste ühendite oksüdeerumist. Seepärast kasutatakse mõningaid fenoole antioksüdantidena, lisades neid toiduainetele (eriti rasvadele), parfümeeriatoodetele, aga ka polümeersetele materjalidele, et pikendada kauba kasutus- või säilivusaega. Toiduainetele lisatakse sageli sünteetilisi mittetoksilisi antioksüdante:



BHT (E 321)



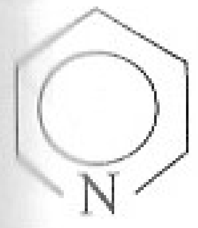
või BHA (E 320)

10.6. LÄMMASTIKKU SISALDAVAD HETEROTSÜKLILISED ÜHENDID

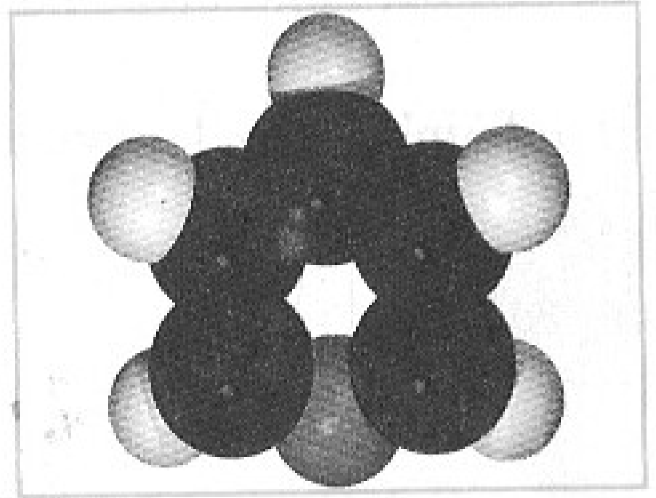
Heterotsüklilisteks nimetatakse ühendeid, mis sisaldavad tsükli koosseisus heteroaatomeid – lämmastikku, hapnikku, väävlit, fosforit, metalle jt. Paljud heterotsüklilised ühendid on omadustelt sarnased atsüklilistele, s.o. lahtise ahelaga analoogidele. Nii tuntakse tsüklilisi eetreid, amiine jt., mis käituvad nii nagu atsüklilised eetrid, amiinid jne. Nende eraldi käsitlemiseks pole vajadust.

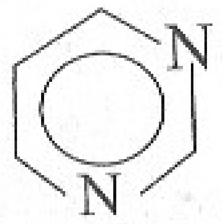
Samal ajal tuntakse hulgaliselt ka aromaatseid heterotsüklilisi ühendeid, millele oli vihjatud juba eelmises õppetükis. Neid võib nimetada ka heteroaromaatseteks ühenditeks. Heteroaromaatsete tuumade heteroaatomiks on enamasti lämmastik, hapnik või väävel. Kõige enam, nii tehnikas kui looduses, kohtame lämmastikku sisaldavaid heterotsüklilisi ühendeid. Vaatleme neist mõningaid.

Püridiin on värvuseta, mürgine, ebameeldiva lõhnaga vedelik.



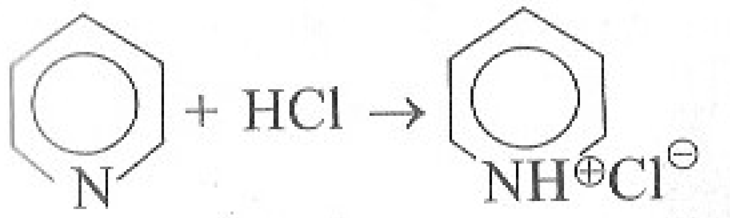
püridiin





pürimidiin

Püridiini leidub kivisöetõrvas. Looduses püridiini vabal kujul ei esine, kuid tema asendusderivaadid on väga levinud. Püridiin on suhteliselt nõrk alus, võrreldav aniliiniga, kuid ta moodustab samuti ammooniumsoolasid:



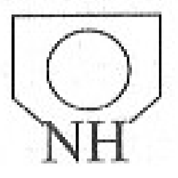
püridiiniumkloriid

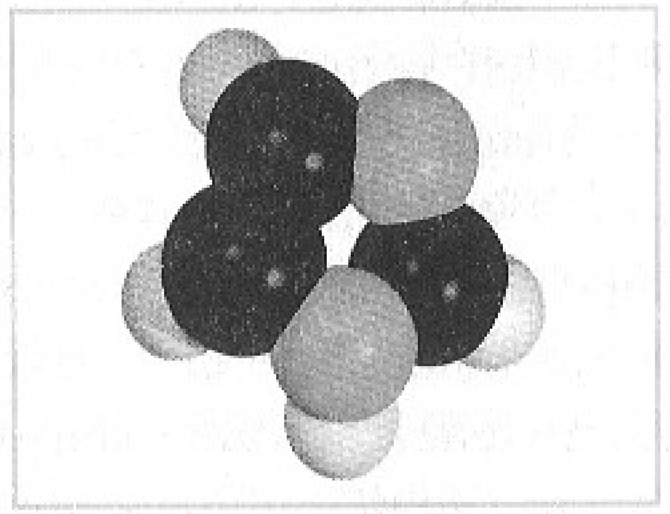
Ka **pürimidiinil** on sarnased omadused.

Pürrool on viielüliline aromaatne heterotsükliline ühend, omapärase lõhnaga vedelik, mis õhu käes kiiresti tumeneb (oksüdeerub). Erinevalt püridiinist puuduvad pürroolil aluselised omadused, sest tema lämmastiku aatomi elektronipaar on hõivatud aromaatse struktuuri moodustamiseks. Pürrooli aromaatse tuuma kuuest

π-elektronist on neli pärit süsinikult ja kaks lämmastikult. Prootoni sidumisel lämmastiku aatomil elektrone üle ei jää.

Seevastu **imidasooli** molekulis on teise lämmastiku aatomi elektronipaar vaba ning imidasool on alus, tugevuse poolest alküülamiinide ja aniliini vahepealne. Seepärast kasutabki loodus imidasooli tuuma kui alust rea ensüümide aktiivtsentrites (vt. aminohape histidiin) prootoni sidumiseks või ülekandmiseks.

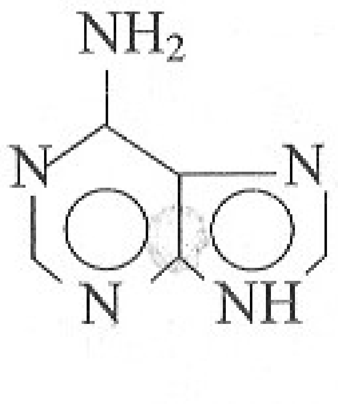


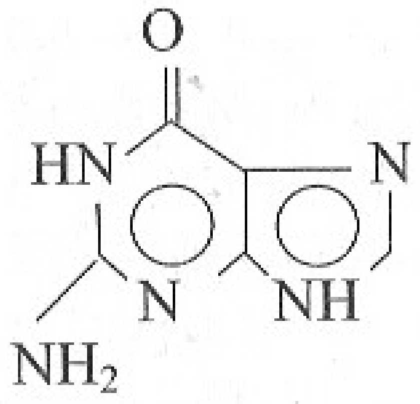


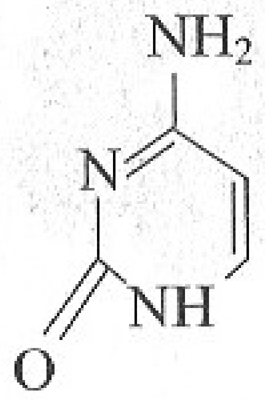
pürrool imidasool puriin

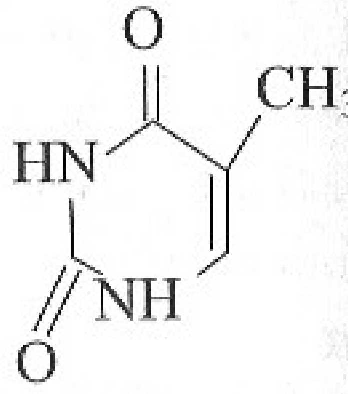
Loetelu lõpetame **puriiniga**, mille tsükkel esineb paljude looduslike ühendite molekuli struktuuris. Puriini ehitus on selline, nagu oleks pürimidiini ja imidasooli tuumad kokku kleepunud.

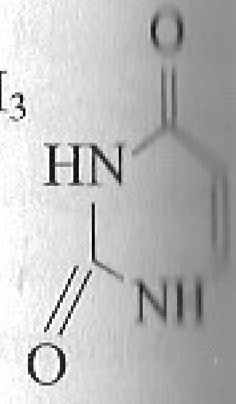
Bioloogiakursusest mäletad, et nukleiinhapetes leidub viis nukleiinalust:



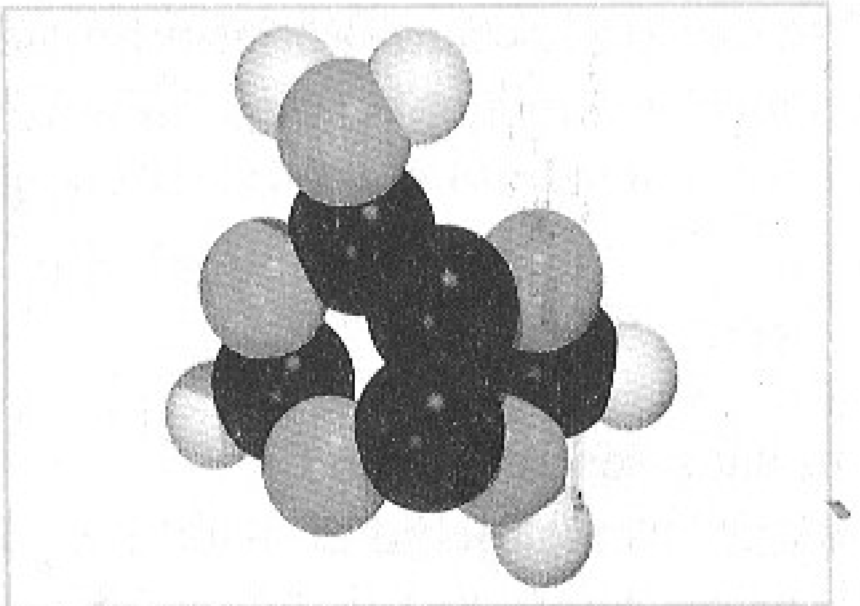








adeniin guaniin tsütosiin tümiin uratsiil



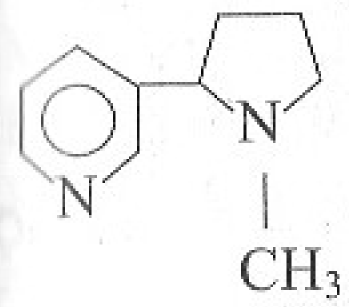
Adeniin ja guaniin sisaldavad puriinituuma, seepärast nimetatakse neid puriinalusteks. Ülejäänud kolm ühendit on pürimidiinalused.

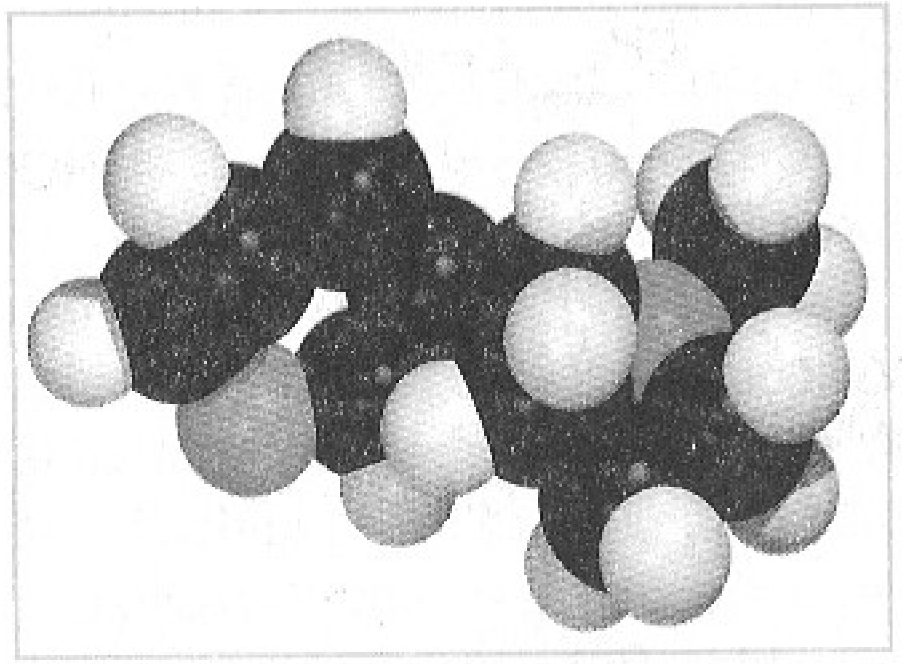
Nukleiinhapete bioloogilised omadused – pärilikkuse edasikandmine ja valkude sünteesi juhtimine – on tingitud nende võimest teineteist vesiniksidemete moodustumise kaudu "ära tunda". Paare moodustab pürimidiinalus temale vastava puriinalusega: DNA-s adeniin – tümiin (2 vesiniksidet) ja guaniin – tsütosiin (3 vesiniksidet). Joonista need paarid! Nukleiinaluste valikulisel seostumisel põhinevatest protsessidest, nagu DNA kaksikspiraali moodustumine, replikatsioon, transkriptsioon jt., oli põhjalikult juttu bioloogia õppimisel.

Lämmastikku sisaldavad heterotsüklid esinevad ka **alkaloidide** struktuuris. Alkaloide leidub mõnedes taimedes ja neil on tugev füsioloogiline toime. Alkaloidide saamiseks töödeldakse taimematerjali happe vesilahusega, milles alkaloidid lahustuvad ammooniumsoolade kujul. Lahuse leelistamisel alkaloidid sadenevad.

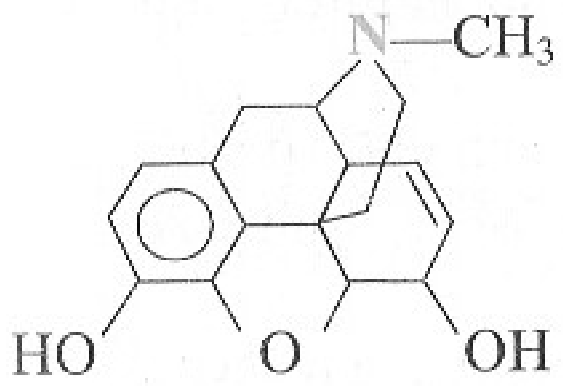
Harilikult esineb mingis taimes terve rühm lähedase struktuuriga alkaloide. Üldse tuntakse umbes 3000 alkaloidi. Nende toime sõltub kogusest. Väikestes doosides on paljud alkaloidid mõjusad ravimid. Suuremad kogused on enamasti tapvalt mürgised. Mitmed alkaloidid või nende segud on tuntud narkootikumidena.

Üks lihtsaima ehitusega alkaloididest on **nikotiin**, püridiini derivaat, mida leidub tubakas.





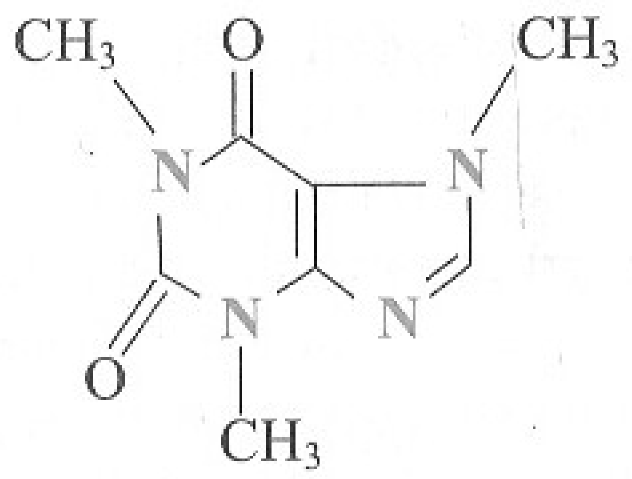
Morfiin koos lähedaste alkaloididega (papaveriin, kodeiin) sisaldub moonikuparde kuivatatud piimmahlas – oopiumis. Morfiin on üks tugevamatest valuvaigistitest, kuid kahjuks tekitab kiiresti sõltuvuse (narkomaania).



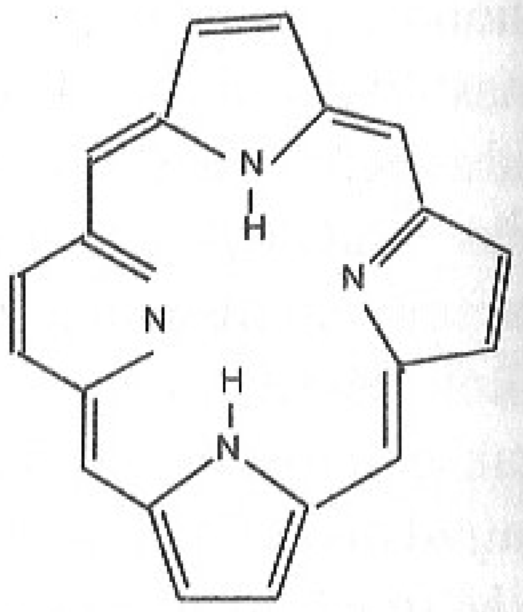
morfiin

Kofeiin on puriini derivaat, mida leidub kohviubades ja tees. Kofeiin on ergutava toimega. Liigne kohvijoomine võib olla küll ebasoovitav harjumus, kuid sõltuvust kofeiin ei tekita.

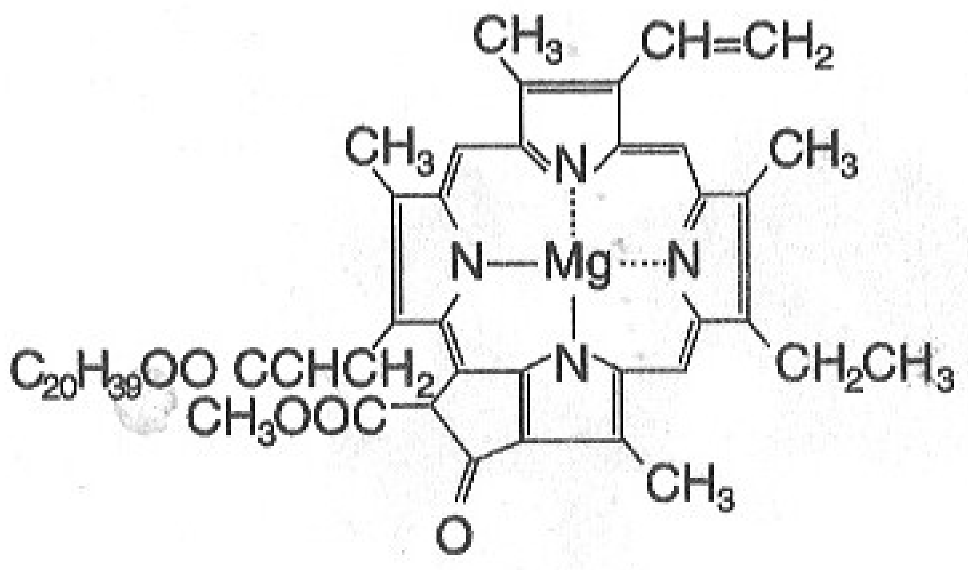
Pürroolituumade osavõtul on ehitatud mitmed keerulised, kuid eluliselt tähtsad looduslikud ühendid. Mõnedes neist võib eristada **porfiini** tuuma, mis justnagu koosneks neljast pürrooli tuumast.



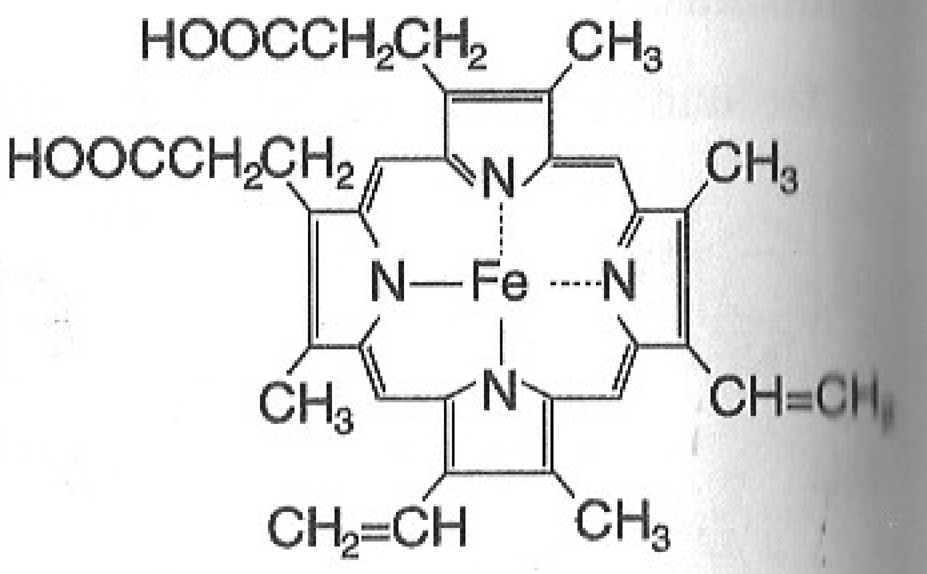
kofeiin



porfiin



klorofüll a



heem

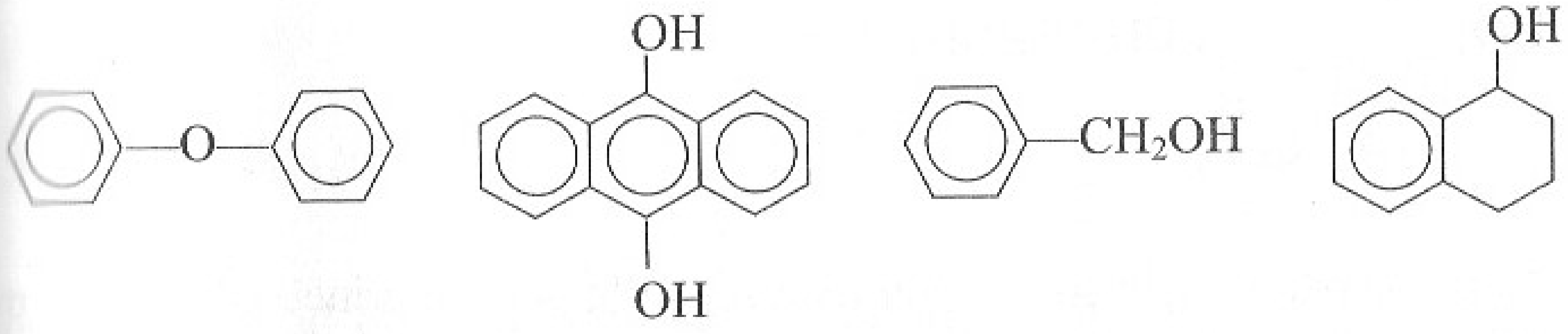
Looduses esinevad porfiini keemilised asendusderivaadid **porfüriinid**. Tähtsaimad neist on **heem**, mis sisaldab Fe(II) aatomit ning seostunult valguga moodustab hemoglobiini, ja magneesiumiga komplekseeritud **klorofüllid**, mis on samuti valguga seotud.

Porfiintsüklile lähedast tuuma omab tsüaankobalamiin ehk **vitamiin B_{12}**. Seda toodavad ainult mikroorganismid, kuid mitte taimed. Meie saame seda eluliselt tähtsat vitamiini ainult loomse toiduga.

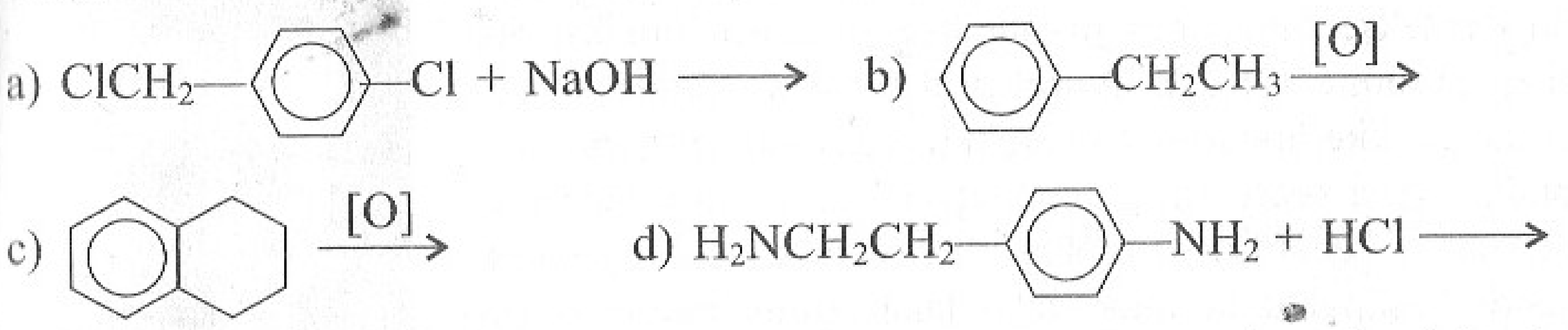
Klorofülli, vitamiin B_{12} jt. looduslike ühendite täieliku sünteesi teostas USA teadlane R.Woodward. Seda peetakse orgaanilise keemia üheks kõige silmapaistvamaks saavutuseks.

ÜLESANDED

1. Nimeta, kas ühend on alkohol, eeter või fenool!



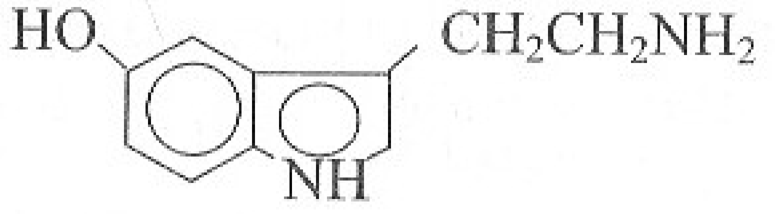
2. Punktis 10.5 on nimetatud põlevkivi töötlemisel eralduvaid fenoole. Kirjuta nende struktuurivalemid ja anna neile nimetused!
3. Võrdle fenooli ja tolueeni keemistemperatuure ja selgita sellise erinevuse põhjused.
4. Sõnasta delokalisatsioon võimalikult lihtsalt, kuid täpselt. Milliseid omadusi põhjustab delokalisatsioon?
5. Millised ioonid on lahuses, kui segada a) naatriumetoksiid (alkoholaat!) etanoolis ja fenool; b) naatriumfenoksiid ja metanool; c) fenüülammooniumkloriid vees ja etüülamiin; d) püridiiniumkloriid vees ja imidasool.
6. Mil viisil saab eraldada nikotiini tubakamassist? Kirjuta võrrandid.
7. Kirjuta fenooli nitreerimisreaktsioon (tekivad o- ja p-isomeerid).
8. Kirjuta fenooli ja aniliini reaktsioonid broomiga (o- ja p-isomeerid).
9. Millised aminohapped võivad anda fenoolile iseloomulikke reaktsioone? Nitrofenoolid on muide kollast värvi. Milline protsess võiks olla nähtuse taga, et valgulised materjalid, ka nahk, muutuvad lämmastikhappe toimel kollaseks?
10. Kirjuta reaktsioonisaadused:



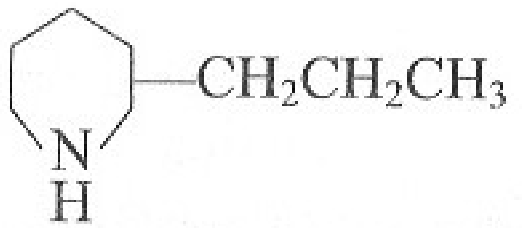
11. Miks on polükloropolütsüklilised ühendid (dioksiinid jt.) nii püsivad looduskeskkonnas? (Kas klorobenseeniga on võimalik teha nukleofiilset asendust? Selgita!)
12. Aldehüüde saadakse alkoholide oksüdeerimisel. Kas bensaldehüüdi saaks fenooli oksüdeerimisel? Kuidas valmistada bensaldehüüdi?

10

13. Miks ei saa aniliini ja fenooli säilitada lahtises nõus?
14. Miks lahustub aniliin vees halvasti, kuid soolhappes väga hästi?
15. Serotoniin osaleb närviimpulsside edasikandmisel kesknärvisüsteemis.



Ta moodustub organismis trüptofaanist. Mille poolest erineb serotoniini molekul trüptofaani omast? Milliseid reaktsioone on võimalik teostada serotoniiniga?
16. Pärimuse järgi tapeti Sokrates surmaputke leotisega. Ilmselt põhjustas Sokratese surma väga mürgine alkaloid koniin. Uuri koniini struktuuri.



On see aromaatne ühend? Milline on koniini kui aluse tugevus, võrreldes püridiiniga? Kirjuta koniini reaktsioon a) happega; b) bromobutaaniga; c) etüületanaadiga.
17. Kui morfiin täielikult muuta etaanhappe estriks, saadakse heroiin, mis on veelgi tugevam narkootikum. Kirjuta heroiini struktuurivalem!

ÜLESANDED

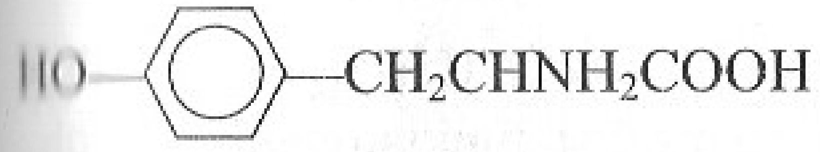
ELULUGU

ROBERT BURNS WOODWARD (1917–1979), Harvardi ülikooli professor, oli oma ajastu väljapaistvamaid keemikuid, teda peetakse tänapäeva orgaanilise sünteesi loojaks. Sai Nobeli preemia 1965. a. Woodward määras paljude keeruliste looduslike ühendite (penitsiliin, strühniin jt.) strutuuri, arendas edasi teoreetilist keemiat ja leiutas uusi sünteesimeetodeid. Tema tähtsaim saavutus seisneb aga järgmises. Sajandi keskpaiku kujunes välja laialt tunnustatud seisukoht, et kuigi osatakse sünteesida keerulisi ühendeid, leidub looduses selliseid ülikeerulisi aineid, mille süntees ei ole inimesele jõukohane. Woodward murdis selle psühholoogilise barjääri, teostades kiniini, kolesterooli, klorofülli jpt. ainete sünteesi, sealhulgas vitamiini B_{12} enam kui sajaetapilise täieliku sünteesi.

11 ÜLDISTAV OSA

11.1. ORGAANILISTE ÜHENDITE LIIGITAMINE

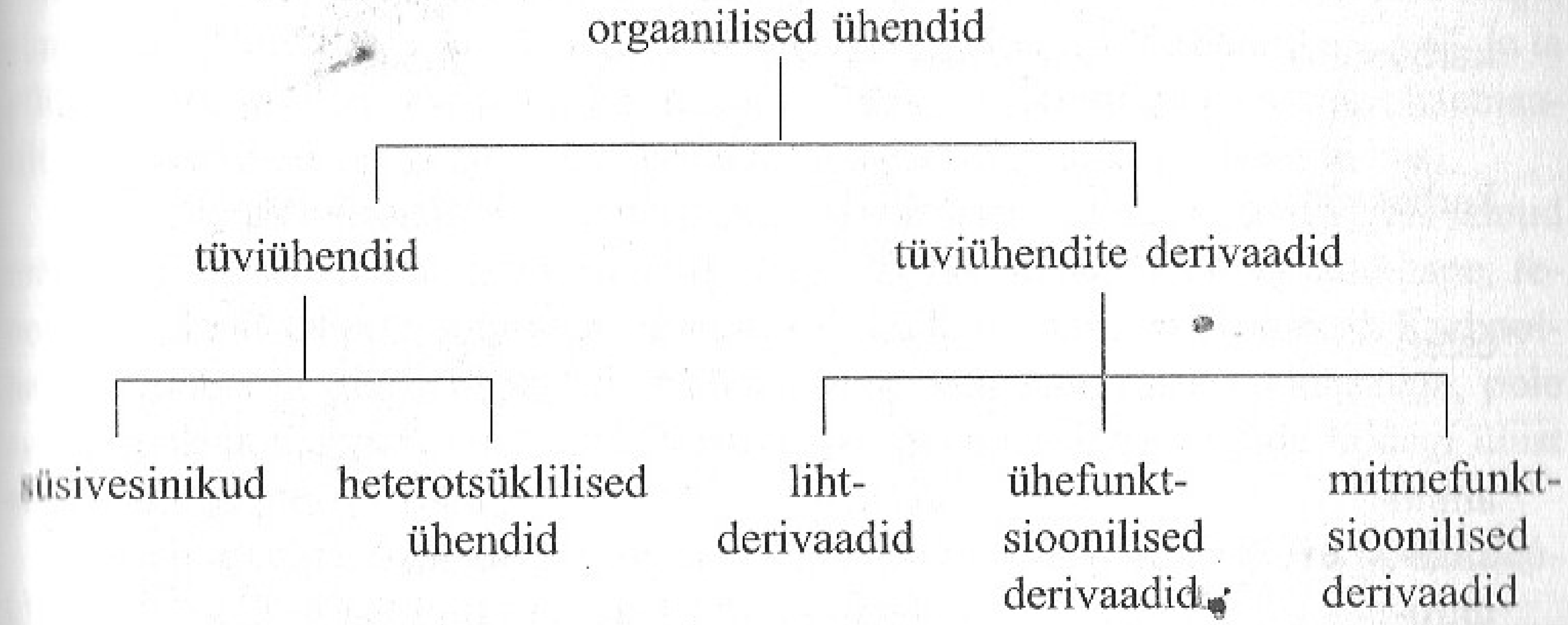
Bioloogid liigitavad oma objekte väga süsteemikindlalt. Iga elusolendi jaoks on võimalik määrata tema liik, perekond, sugukond jne. Orgaanilisi aineid nii üheselt paigutada ei saa. Näiteks aminohapet türosiini



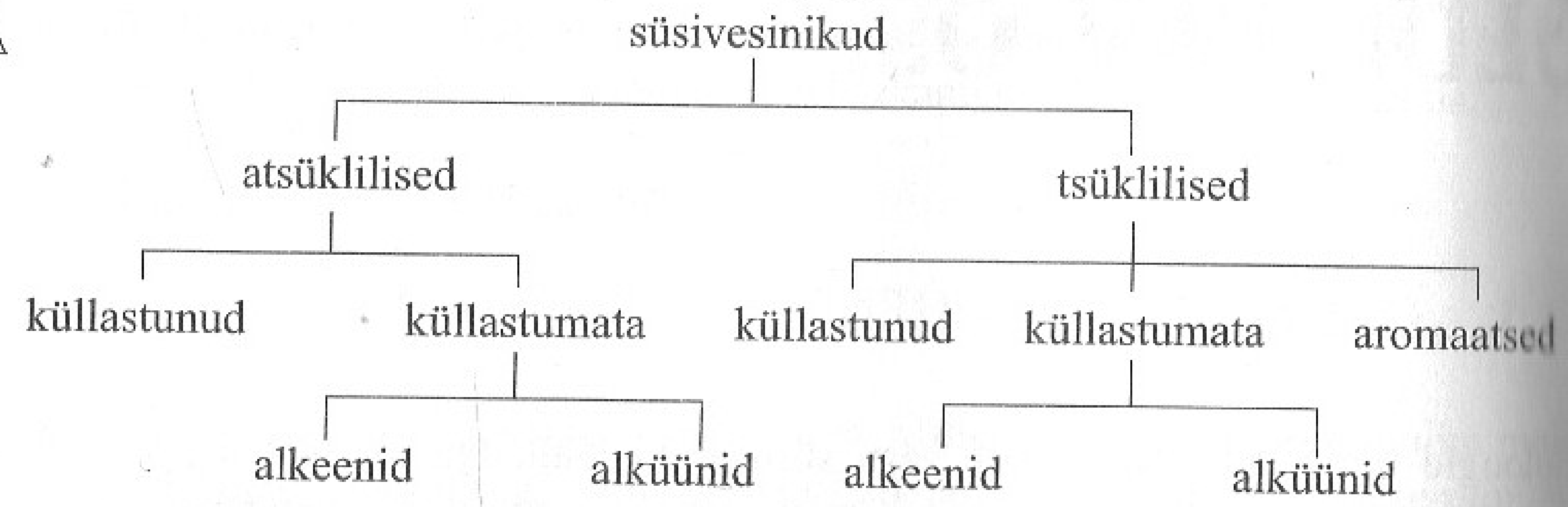
võib liigitada nii karboksüülhapete kui amiinide hulka, peale selle on ta ka aromaatne ühend, fenool ja sedapidi hüdroksüühendite alla paigutatav.

Orgaanilisi ühendeid liigitatakse kõige üldisemalt kas süsinikahela iseloomu järgi või funktsionaalrühmade alusel. Esimene viis on klassikaline ja kajastub ka vanemate õpikute ülesehituses. Tänapäeval eelistatakse klassifitseerimist funktsionaalrühmade järgi. Millist liigitust eelistada, sõltub sellest, mida peetakse vajalikuks esile tuua.

Kui lähtume tüviühendi mõistest (vt. p. 2.3.), võime orgaanilisi ühendeid vaadelda kui teatud tüviühendite asendussaadusi. Sellisel juhul saame järgmise skeemi:



Süsivesinikud omakorda jaotuksid järgmiselt:



On ilmne, et kõik tüviühendite derivaadid liigituksid veel süsivesinikahela järgi süsivesinike jaotuse kohaselt.

Ühendeid, mis sisaldavad ainult ühte liiki funktsionaalseid rühmi, nimetatakse **ühefunktsioonilisteks**. Ühendeid, mis sisaldavad eriliigilisi funktsionaalseid rühmi, nimetatakse **mitmefunktsioonilisteks**.

Tähtsamad funktsionaalsed rühmad ja aineklassid

Funktsionaalne rühm		**Aineklassi nimetus**
halogeen-	—Hal	halogeeniühendid
hüdroksüül-	—OH	alkohol või fenool
alkoksü-	—OR	eeter
aldehüüd-	$-\overset{\overset{O}{//}}{C}-H$	aldehüüd
karbonüül-	$-\overset{\overset{O}{//}}{C}-$	ketoon
karboksüül-	$-\overset{\overset{O}{//}}{C}OH$	karboksüülhape
ester-	$-\overset{\overset{O}{//}}{C}OR$	ester
amiid-	$-\overset{\overset{O}{//}}{C}NH_2$	amiid
amino-	$-NH_2$	amiin
nitro-	$-NO_2$	nitroühend

Funktsionaalseid rühmi on palju. Meie õppisime vaid kõige tähtsamaid. **Jäta funktsionaalsed rühmad ja nendele vastavate aineklasside nimetused hästi meelde.**

Mitmefunktsioonilised ühendid on näiteks hüdroksüaldehüüdid, hüdroksühapped, aminohapped, nitrofenoolid.

11.2. ORGAANILISTE ÜHENDITE NIMETAMINE

Nii nagu teistelegi tundmaõpitud objektidele, andis inimene ka uutele ainetele nimetused juhuslikult. Esialgu suudeti aineid eristada vaid väliste tunnuste ja omaduste järgi. Ettekujutus ainete struktuurist ning selle kindlakstegemise oskus tekkisid ju palju hiljem. Siis aga hakati otsima võimalusi, nimetada aineid nõnda, et nimetuses kajastuks ka nende keemiline loomus või isegi keemiline struktuur. Seepärast on veel tänapäevalgi orgaanilises keemias paralleelselt käibel erinevaid ainenimetusi. Üldiselt võib neid jaotada triviaalnimetusteks ja süstemaatilisteks nimetusteks.

Triviaalnimetused viitavad sageli looduslikule materjalile, millest aine esmakordselt eraldati – sidrunhape, sipelghape, piimasuhkur (laktoos), kofeiin, või aine omadustele – parkhape, nuuskpiiritus. Vahel näitab nimetus päritolu või avastamise kohta – berliini sinine, indigo, borneool, või avastaja nime – Grignardi reaktiiv, Michleri ketoon. Barbituurhappe, kaasaegsete ravimite – barbituraatide eelkäija, sünteesis A. von Bayer 1864. a. ning nimetas oma sõbratari Barbara järgi, kellele ta püüdis leida sobivat peavalurohtu. Kuna keerulise struktuuriga ühendite süstemaatilised nimetused on kohmakad, lisandub tänapäevalgi uusi triviaalnimetusi.

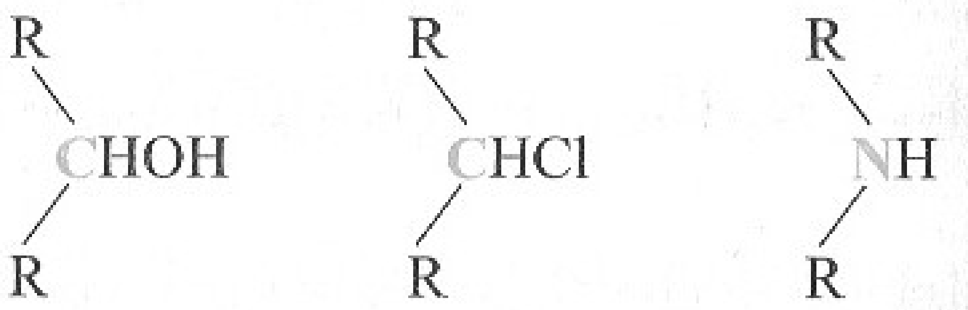
On võimalik eristada pooltriviaalseid – poolsüstemaatilisi nimetusi, mis teatud määral vihjavad aine struktuurile, näit. etüülpiiritus, amüülalkohol, äädikhape, fenool jne., kuid sel pole suuremat tähtsust, sest hulk nimetusi on eksitavad. Karboolhape (fenool) ja pikriinhape (trinitrofenool) on küll happeliste omadustega, pole aga karboksüülhapped, bensoolil (benseeni vananenud nimetus) pole midagi ühist alkoholidega jne.

Tasub meelde jätta mõned mõisted ja eesliited, mis pärinevad triviaalnomenklatuuri valdkonnast, kuid on laialt kasutusel:

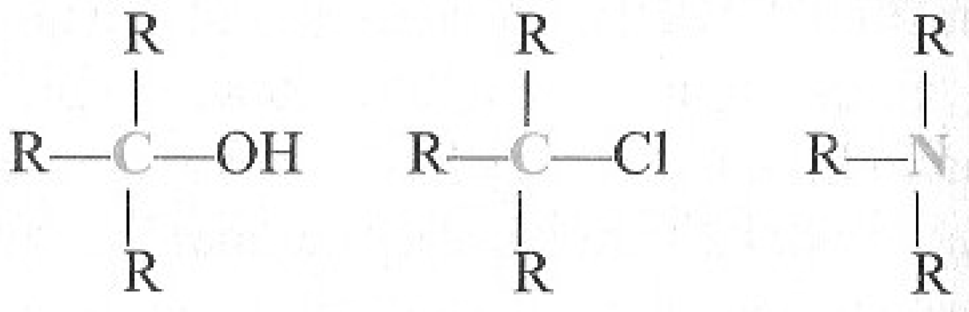
1) asenduste arvu süsiniku või mõne teise elemendi aatomi juures väljendtakse nimetustega (liidetega) *primaarne* (prim-), *sekundaarne* (sec-), *tertsiaarne* (tert-):

	alkohol	kloriid	amiin
primaarne (üks süsinik-asendusrühm)	RCH_2OH	RCH_2Cl	RNH_2

sekundaarne (kaks süsinik-asendusrühma)



tertsiaarne (kolm süsinik-asendusrühma)

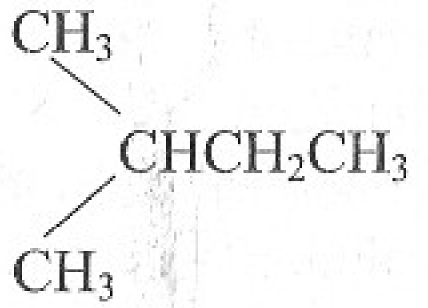


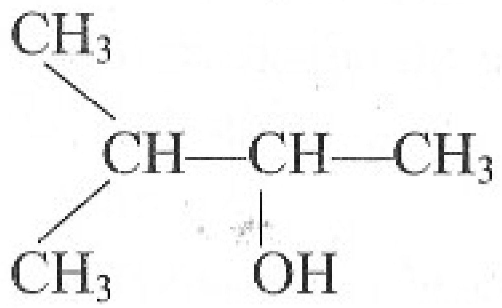
2) süsivesinike või süsivesinikrühmade nimetustes kasutatakse eesliiteid:

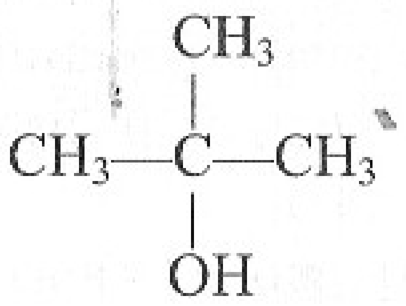
n – (normaalne) lineaarne ahel
iso – ahela lõpus sekundaarne fragment $(CH_3)_2CH$-
sec – ahelas esineb sekundaarne süsinik
tert – ahelas esineb tertsiaarne süsinik

NÄITEKS:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$ n-butaan


isopentaan


sec-isoamüülalkohol


tert-butüülalkohol

Süstemaatiline nomenklatuur püüab luua üldise süsteemi kõigi orgaaniliste ühendite jaoks, lähtudes nende struktuurist. Sageli peetakse süstemaatiliseks nomenklatuuriks vaid rahvusvahelist IUPAC'i nomenklatuuri. Tegelikult on süstemaatilisi nomenklatuure palju, mõned neist osaliselt kasutusel praegugi.

Mistahes süstemaatilise nomenklatuuri põhimõte on selles, et igale ühendile saab anda nimetuse, mille põhjal võiks täiesti üheselt kujutada ühendi keemilise struktuuri.

Varasemates nomenklatuurides vaadeldi aineid lihtsaimate ühendite asendusderivaatidena. Nii oli etaan – metüülmetaan, propeen – dimetüülmetaan, 2,3-dimetüülbutaan – dimetüülisopropüülmetaan.

Alkeenide nimetused lähtusid etüleenist (eteenist) ja alküünidel analoogiliselt atsetüleenist (etüünist). Alkohole vaadeldi karbinooli (metanooli) asendussaadustena. Nõnda on etanool metüülkarbinool, 2-butanool on metüületüülkarbinool.

Karboksüülhapete puhul kasutati triviaalnimetusi või lähtuti struktuurilt kõige lähedasema tuntud happe nimetusest. Karboksüülhapete derivaatide nimetused olid sageli kahesõnalised: etüületanaat – äädikhappe etüülester, butaanamiid – võihappe amiid jne. Aldehüüde vaadeldi samuti vastavuses karboksüülhapetega. Nii on etanaal äädikhappe aldehüüd ehk atseetaldehüüd. Ketoonide nimetused moodustati tavaliselt ketorühmaga seotud rühmade nimetustest, näiteks 2-butanoon on metüületüülketoon.

Praegugi on kasutusel, kuid IUPAC'i nomenklatuuris aktsepteerimata, asendaja asukoha tähistamine kreeka tähtedega (p. 9.9.). Tasub meelde jätta, et vanemates nimetustes, ja biokeemias veel praegugi tähistab eesliide *oksü-* hüdroksüülrühma.

Universaalse süstemaatilise nomenklatuuri alused pärinevad keemikute rahvusvaheliselt kongressilt Genfis 1892. a. (nn. Genfi nomenklatuur, mille põhimõtteline olemus seisnes tüviühendi idee sissetoomises). Selle areng viis lõpuks rahvusvahelise nomenklatuurisüsteemi vastuvõtmiseni IUPAC'i kongressil 1957. a. Järgmistel aastatel on pidevalt tehtud täiendusi IUPAC'i nomenklatuurireeglites. IUPAC'i reeglid ehk nomenklatuur on tunnustatud kogu maailma keemikute poolt.

11.3. IUPAC'i NOMENKLATUUR

Orgaanilise keemia kursuse vältel õppisime kasutama IUPAC'i nomenklatuuri lihtsamate ühendite nimetamiseks. Võtame need reeglid lühidalt kokku.

Lahtise ahelaga küllastunud tüvisüsivesiniku nimetus moodustatakse liite *-aan* lisamisega süsinike arvu tähistavale kreekakeelsele arvsõnale. Alkaanide rea nelja esimese liikme jaoks kasutatakse triviaalnimetusi.

Kinnise ahelaga tüvisüsivesinike nimetused moodustatakse samal viisil, kuid lisades eesliite *tsüklo-*.

Küllastumata tüvisüsivesiniku nimetus tuletatakse vastava küllastunud ühendi nimetusest, asendades liite *-aan* liitega *-een* või- *üün* vastavalt kaksik- või kolmiksideme tähistamiseks. Vajadusel näidatakse ära ka kordse sideme asukoht. Selleks nummerdatakse süsiniku aatomid alates kordsele sidemele lähemast ahela otsast ning näidatakse iga sideme asukoht eraldi väikseima numbriga ühendi nimetuse ees.

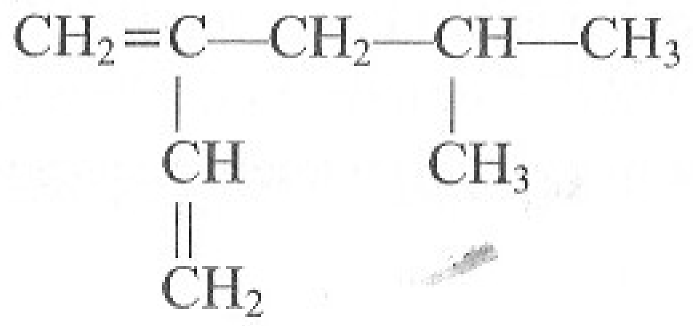
Kui molekulis on rohkem kui üks kordne side, kasutatakse sõnalõpu ees liited di-, tri-, tetra- jne.

Aromaatseid ja heterotsüklilisi tüviühendeid nimetatakse tavaliselt triviaalnimetustega.

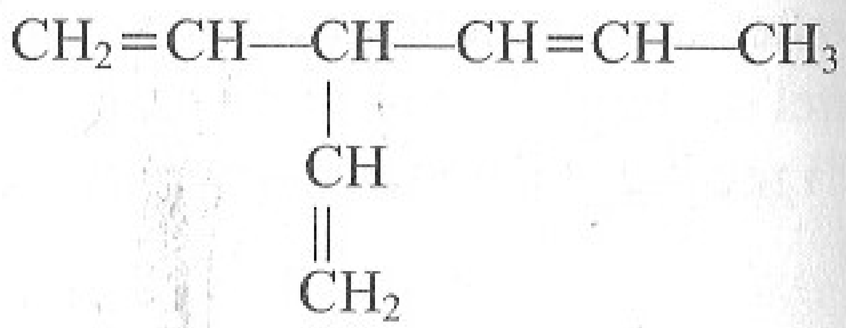
Lihtderivaate vaadeldakse kui tüviühendi asendussaadusi.

Tüviühendi määramisel peame silmas järgmist: a) alati eelistame heterotsüklilist ühendit, b) süsivesinikest eelistame suurema kordsete sidemete arvuga ühendit, c) muudel juhtudel on eelistuseks suurem süsiniku aatomite arv ja selle võrdsuse korral suurem asendajate arv.

NÄITEKS:



2-isobutüül-1,3-butadieen



3-etenüül-1,4-heksadieen

Asendusrühma tunnuseks on liide *-üül*. Süsivesinikasendusrühmades nummerdatakse süsiniku aatomid alates süsinikust, mis on seotud tüviühendi süsinikuga. Hargneva asendusrühma puhul tuleb omakorda eristada asendajaid ning näidata nende asukohad.

Selguse huvides kasutatakse siis sulgusid: (vt. esimene eelmistest näidetest) 2-(2-metüülpropüül)-1,3-butadieen.

Funktsionaalseid rühmi on kahte tüüpi. Ühtesid saab tähistada ainult eesliitega (vt. tabel) ja nendega toimitakse nagu süsivesinikasendajatega. Teisi saab tähistada nii ees- kui ka lõppliidetega. Nende omavaheline eelistus on näidatud järjestusega tabelis, mille alguses on tähtsamad funktsionaalrühmad. Eelistus väljendub selles, et näiteks amino- ja hüdroksürühmi sisaldav ühend loetakse kuuluvaks alkoholide klassi ning selle nimetus omandab lõppliite *-ool*. Sarnaselt kuuluvad hüdroksühapped karboksüülhapete klassi ja nimetatakse lõpuga *-hape*.

	Eesliide	Lõppliide
$-NH_3^{\oplus}$	—	R-ammoonium[1]
$-COOH$	karboksü-	-karboksüülhape[2]
$-COOH$	-	-hape[3]
$-SO_3H$	sulfo-	-sulfoonhape
$-COOR$	—	......aat[3]
$-CONH_2$	—	amiid[3]
$-CHO$	formüül-	-karbaldehüüd[2]
$-CHO$	okso-	-aal[3]
$-CO-$	okso-	-oon[3]
$-OH$	hüdroksü-	-ool
$-NH_2$	amino-	-amiin
$-NO_2$	nitro-	—
$-OR$	(alk)oksü-	—
$-Cl$	kloro-	—

[1] R – tüviühendile vastava rühma nimetus
[2] kui on seotud tsükliga
[3] funktsionaalse rühma süsinik arvatakse tüviühendi koostisse ja saab asendinumbri

Juhul, kui funktsionaalse rühma süsinik arvatakse tüviühendi koostisse (vt. tabel), valitakse tüviühend selliselt, et funktsionaalse rühma süsinik kuuluks selle süsinikahelasse ning saaks asendinumbriks üks. Edasi jälgitakse eespool nimetatud eelistusreegleid, kui selleks on vajadust.

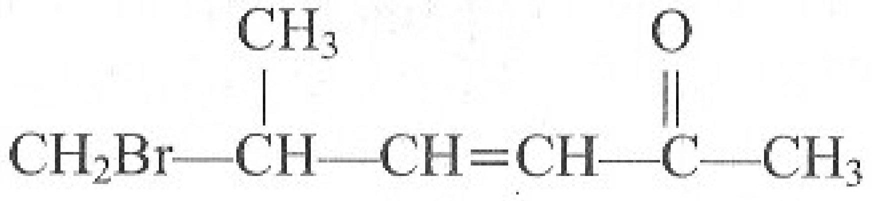
Kui tüviühendi nimetuse ees on küllastumatuse asukohta näitav kohanumber, paigutatakse ühendi klassi määrava funktsionaalse rühma kohanumber lõppliite ette:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH \quad \text{2-propeen-1-ool}$$

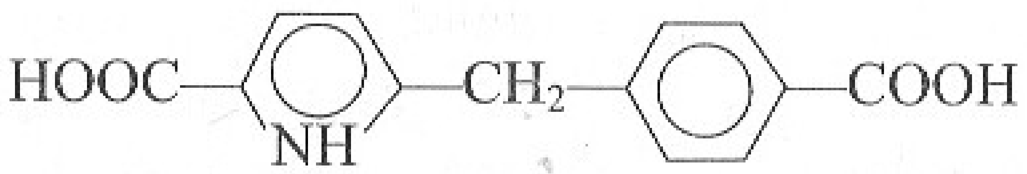
Võimaluse korral nummerdatakse asendid nii, et kohanumbrid oleksid väiksemad.

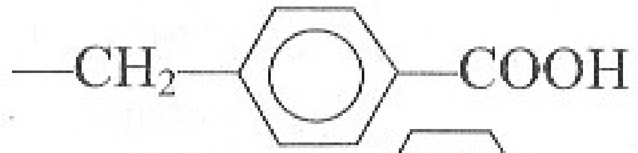
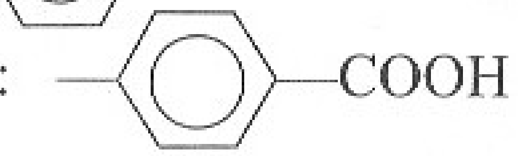
Kõik eesliidetega tähistatavad asendajad näidatakse tähestikulises järjekorras tüviühendi nimetuse ees koos kohanumbritega.

NÄITEID:



1) klassi määrav rühm: -(C)O- (-oon)
2) tüviühend: hekseen
3) asendajad: -Br (bromo), CH_3- (metüül-)
4) nimetus: 6-bromo-5-metüül-3-hekseen-2-oon



1) tüviühend: pürrool
2) klassi määrab: —COOH tüviühendi juures
3) asendaja: 
4) asendaja asendajas: 
5) nimetus: 5-(4-karboksüfenüülmetüül)-2-pürroolkarboksüülhape

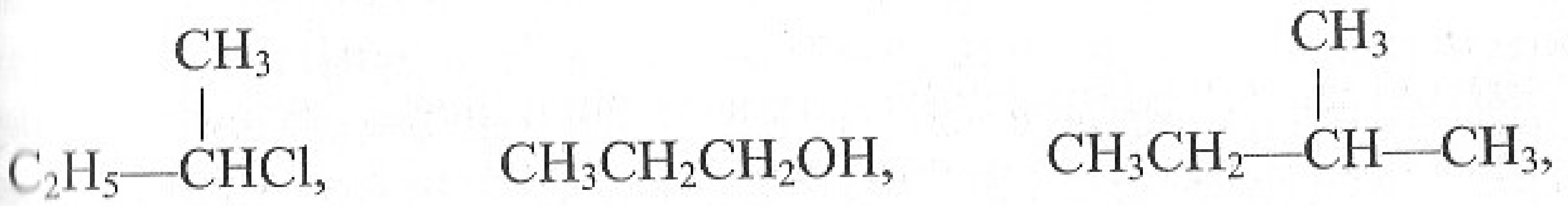
MÄRKUS: heterotsüklites algab numeratsioon heteroaatomist.

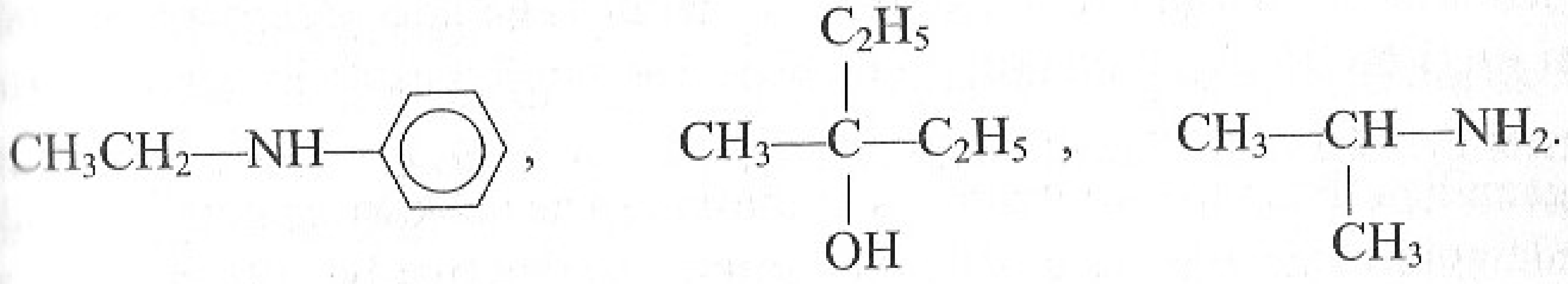
Lohutuseks võib kinnitada, et igapäevaelus kuigi keeruliste nimetustega tegemist ei tule, sest tehnikas, meditsiinis jm. eelistatakse triviaal- või lühendnimetusi. Kahjuks need enamasti ei näita aine keemilist loomust.

Lihtsamatel juhtudel on lubatud ja otstarbekohane kasutada funktsionaalnomenklatuuri (nimetatakse ka radikaalfunktsionaalnomenklatuuriks), nagu näiteks isopropüülkloriid, butüülalkohol, dietüüleeter, metüülfenüülketoon. Seda käsitleme p. 3.1. ja 4.3.

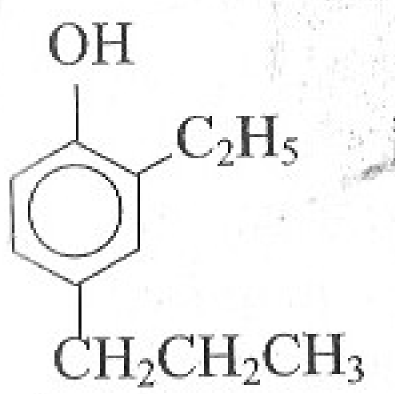
ÜLESANDED

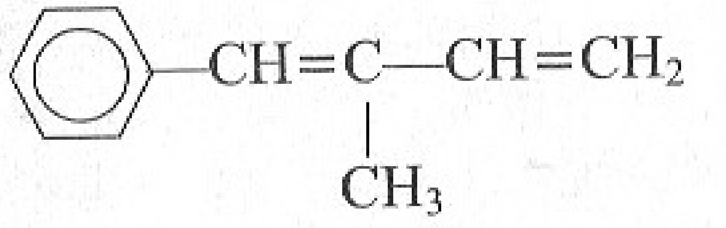
1. Nopi õpiku tekstist välja erinevad halogeeniühendite tüübid (mitte üksikühendid) ning liigita need p. 11.1. eeskujul või endale sobival viisil.
2. Tee sama lämmastikuühenditega.
3. Mitu isomeerset pentüülrühma on olemas? Anna neile nimetused:
   a) rangelt rahvusvahelise nomenklatuuri järgi ja
   b) kasutades tähistusi n-, iso-, sec-, tert-.
4. Kas tsükloheksanool on primaarne, sekundaarne või tertsiaarne alkohol?
5. Võta kokku, millised erinevused on asukoha tähistamisel numbritega ja kreeka tähtedega.
6. Liigita ühendid primaarseteks, sekundaarseteks ning tertsiaarseteks:

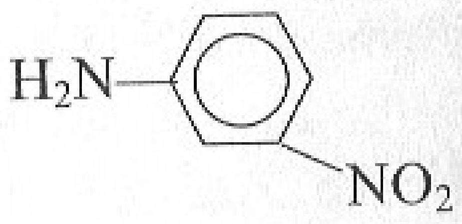


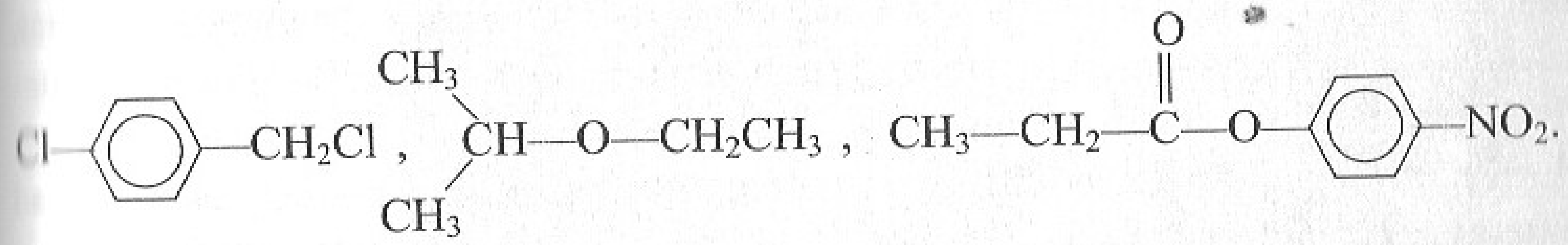


7. Nimeta ühendid:









8. Kirjuta struktuurivalemid: 2-metüül-1-penteen-4-üün; 2-etüülbutaandih... 5-hüdroksü-3-oksopentaanhape; 2-amino-4-metüülpüridiin; 2-N,N-dimet... aminoetanool

9. Tõlgi rahvusvahelisse nomenklatuuri: dimetüül-sec-butüülmetaan; sec-... amüülalkohol (C_5); β-hüdroksüvõihape (C_4); α-aminoisopalderjanhape (C... p-aminobensoehape

11.4. STRUKTUUR JA OMADUSED

Orgaaniline keemia tegeleb peamiselt kovalentsete ühenditega. Seepärast võime o... gaanilise keemia valdkonnas täie kindlusega pidada molekuli aine vähimaks osak... seks. Molekul on materiaalne objekt, mis koosneb antud ainele omases järjestu... seotud aatomitest. Niisugune **aatomite ja nendevaheliste sidemete ruumili... süsteem ongi molekuli struktuur.** Tavaliselt käsitletakse seda ka aine struktuu... na.

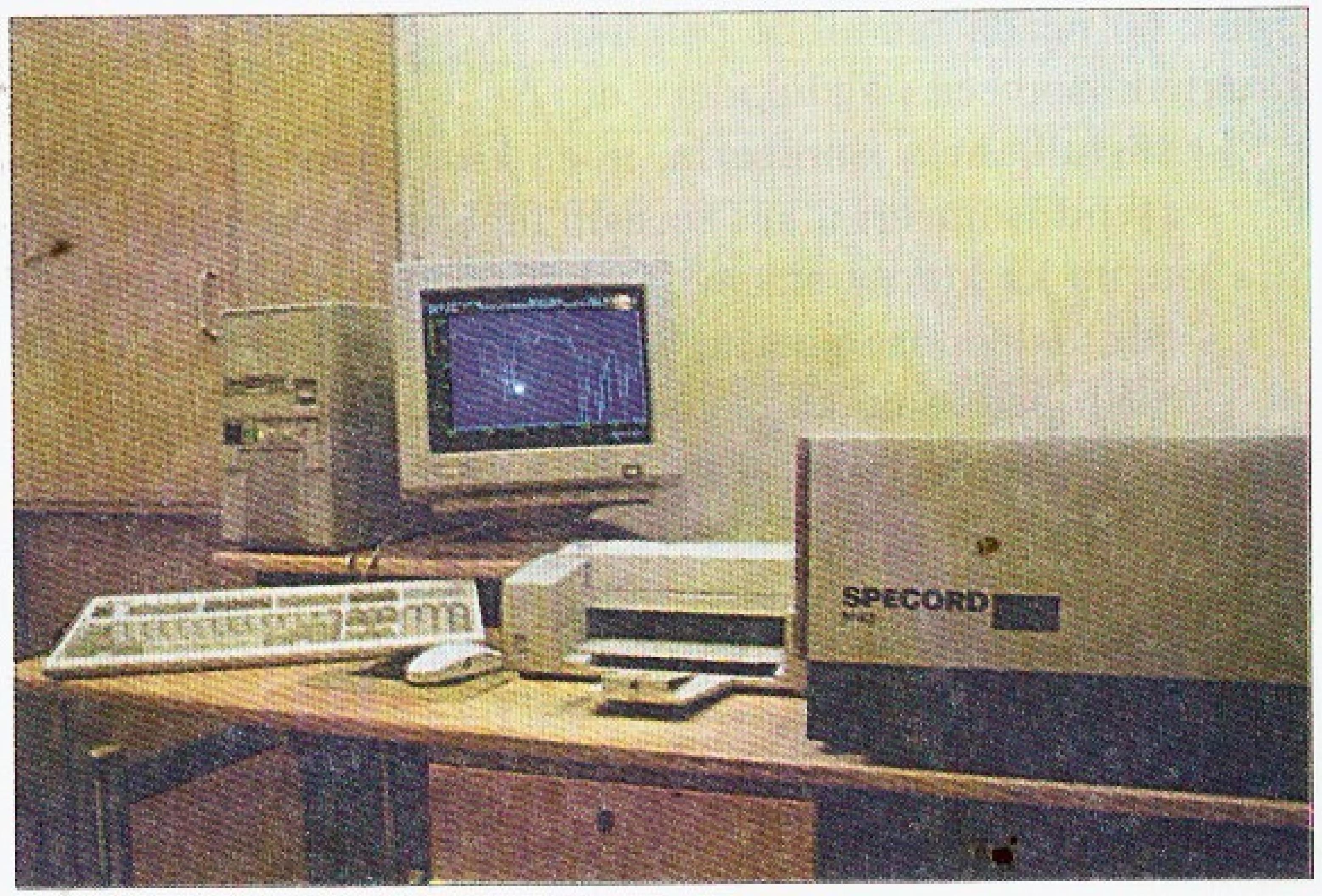
Orgaaniliste ühendite struktuuri, s.t. aatomite vastastikust asetust ja nendeva... helisi sidemeid väljendatakse graafiliselt struktuurivalemite abil. **Struktuurival... on molekuli struktuuri sümboolne kujutis tasandil.** Aatomeid tähistavad nend... keemilised sümbolid, kovalentseid sidemeid kriipsukesed. Klassikaline struktuu... valem ei kajasta ühendi ruumilist ehitust ega elektronide jaotust molekulis. Struk... tuurivalemeid võib täiendada abimärkidega, et tähistada osalaenguid, aatomite või aatomirühmade ruumilist paigutust jms.

Mittekovalentsete ühendite korral on struktuur sageli keerulisem, kuid ka sel... les valdkonnas on struktuuri mõiste väga oluline. Keemia kõige põhilisem seadus... pärasus seisneb selles, et **igale struktuurile vastab kindel omaduste pakett.** Selle loodusseaduse tunnetamiseni on viinud keemikute enam kui sajandipikkune koge... mus. Omamata kindlust niisuguses vastavuses poleks olemas tänapäeva keemiat, poleks võimalik kindlaks teha ainete struktuuri ega oleks võimalik luua uusi, ette antud omadustega aineid.

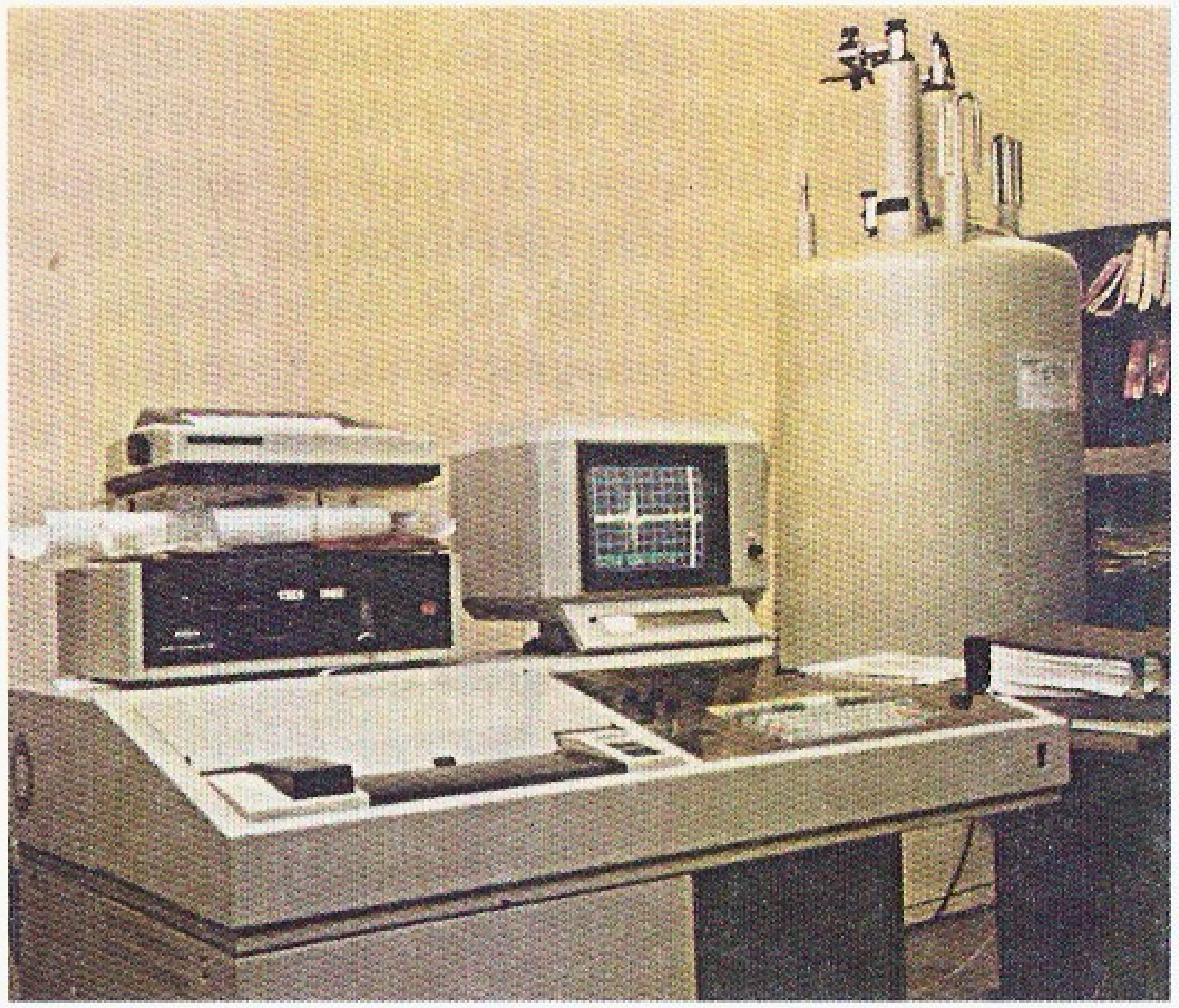
Keemia- ja farmaatsiatööstuse inimesed ütlevad, et õigupoolest ei müü nad mitte aineid, vaid omadusi, mida ained kannavad ja inimesed kasutavad. Tõepoo... lest, ainel kui niisugusel ei ole inimkonna jaoks suuremat tähtsust. Aine väärtus tu...

...b ilmsiks tema omaduste kaudu, mis ühes või teises seoses kasulikku rakendust ...iavad. Selles mõttes võivad mingi aine omadused, eriti aga rakendused olla et...arvamatud tema loomise ajal. Kui insener ehitab uue kohvimasina või lennuki, ...õib see töötada hästi või halvasti, lennata või üldse mitte lendu tõusta, kuid asi ...jääb kohvimasinaks või lennukiks. Uus keemiline aine võib saada tähtsaks va...heühendiks teiste ainete sünteesimisel, olla analüüsireagent, ravim, keemiline rün...daine ja samaaegselt veel midagi muud sedamööda, kuidas tema omadusi tundma ...õpitakse ning kasutama hakatakse. Nagu öeldud, struktuurile vastab omaduste pa...kett. See võib sisaldada nii tuntud kui ka seni avastamata omadusi, kuid kõik pake...ti sisalduvad omadused on põhjuslikult seotud aine struktuuriga. Eespool, p. 2.4. ...vaatlesime aine mõningaid omadusi. Lihtsamad füüsikalised omadused, nagu ti...hedus, sulamistemperatuur jt., on väljendatavad ühe arvsuurusega. Mõned olulised ...omadused kujutavad endast infopaketti, mis täidab terve faili. Need on neeldumis...spektrid. Infrapunane spekter (IP-spekter, ingl. k. IR), tuumamagnetresonantsi ...spekter (TMR-spekter, ingl. k. NMR), massispekter jm. on ainele väga iseloomuli...kud ning nende alusel teevadki keemikud kindlaks aine struktuuri. Selleks tarvilik ...ainekogus on mõõdetav milligrammides ning näiteks IP või TMR spektri võtmisel ...jääb aine muutumatult alles.

Joonistel 11.1. ja 11.2. on kujutatud kaks lihtsamat spektrit, kus ühtlasi on esile ...toodud mõned spektrijooned, mis otseselt viitavad teatud rühmade või struktuurii...seärasuste olemasolule.



...nfrapunane ...spektromeeter



TMR-spektromeeter

Orgaaniliste ühendite isomeeria on nähtus, mille avastamine avaldas tugeva mõju struktuuri mõiste kujunemisele ning arusaama tekkimisele struktuuri ning omaduste vahetust seosest. Võtame lühidalt kokku tähtsamad isomeeria liigid.

Isomeeria jaguneb kahte suurde rühma: **struktuuriisomeeria** ja **stereoisomeeria.** Struktuuriisomeerid erinevad üksteisest aatomite omavahelise seostatuse poolest. Stereoisomeeride molekulides on aatomid omavahel seotud ühteviisi, kuid erinev on nende ruumiline paigutus.

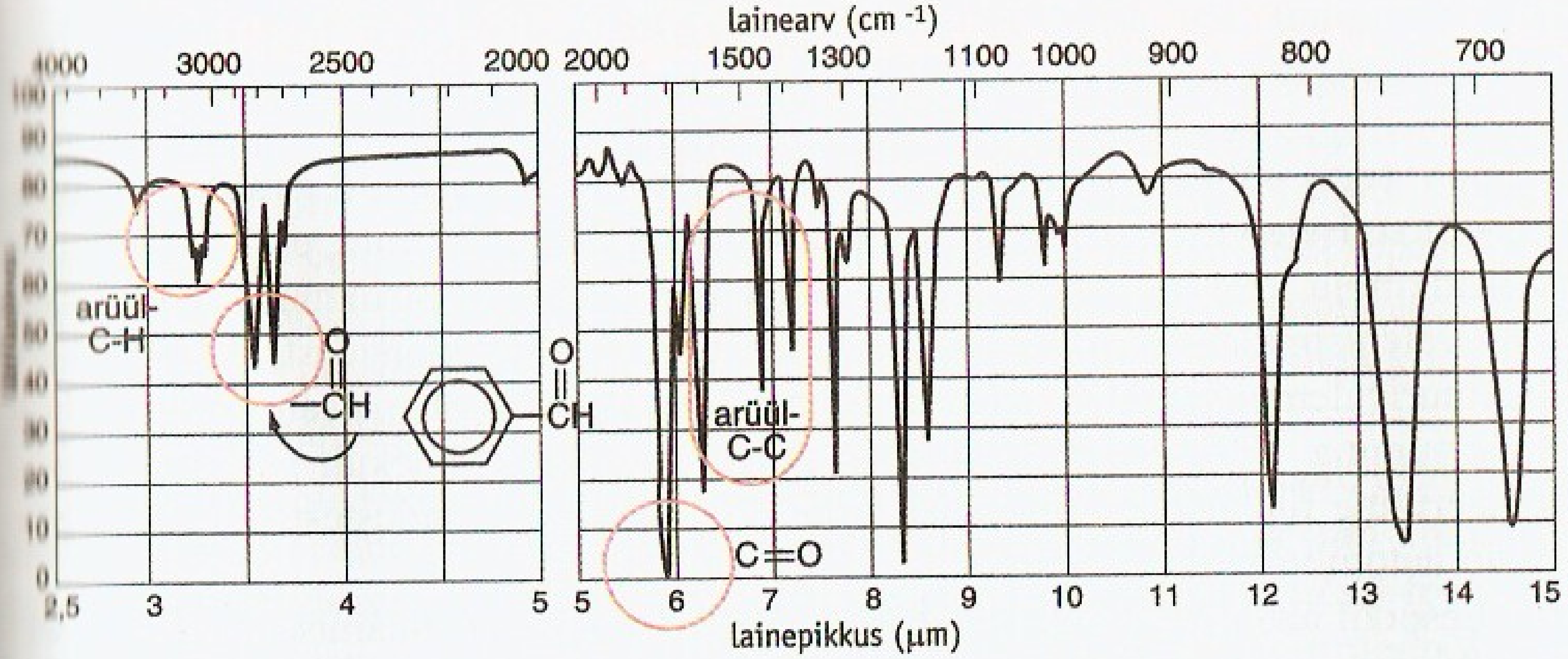
Struktuuriisomeeria alaliikideks on

- **süsinikahela isomeeria**, mida käsitlesime alkaanide juures,
- **asendiisomeeria**, mis seisneb funktsionaalsete rühmade erinevas paigutuses. Siia kuulub ka kordse sideme asendist tingitud isomeeria.
- **funktsiooniisomeeria**, näiteks CH_3CH_2OH ja CH_3OCH_3. Sellesse alaliiki võib paigutada ka isomeeria tsükloalkaan, -alkeen.

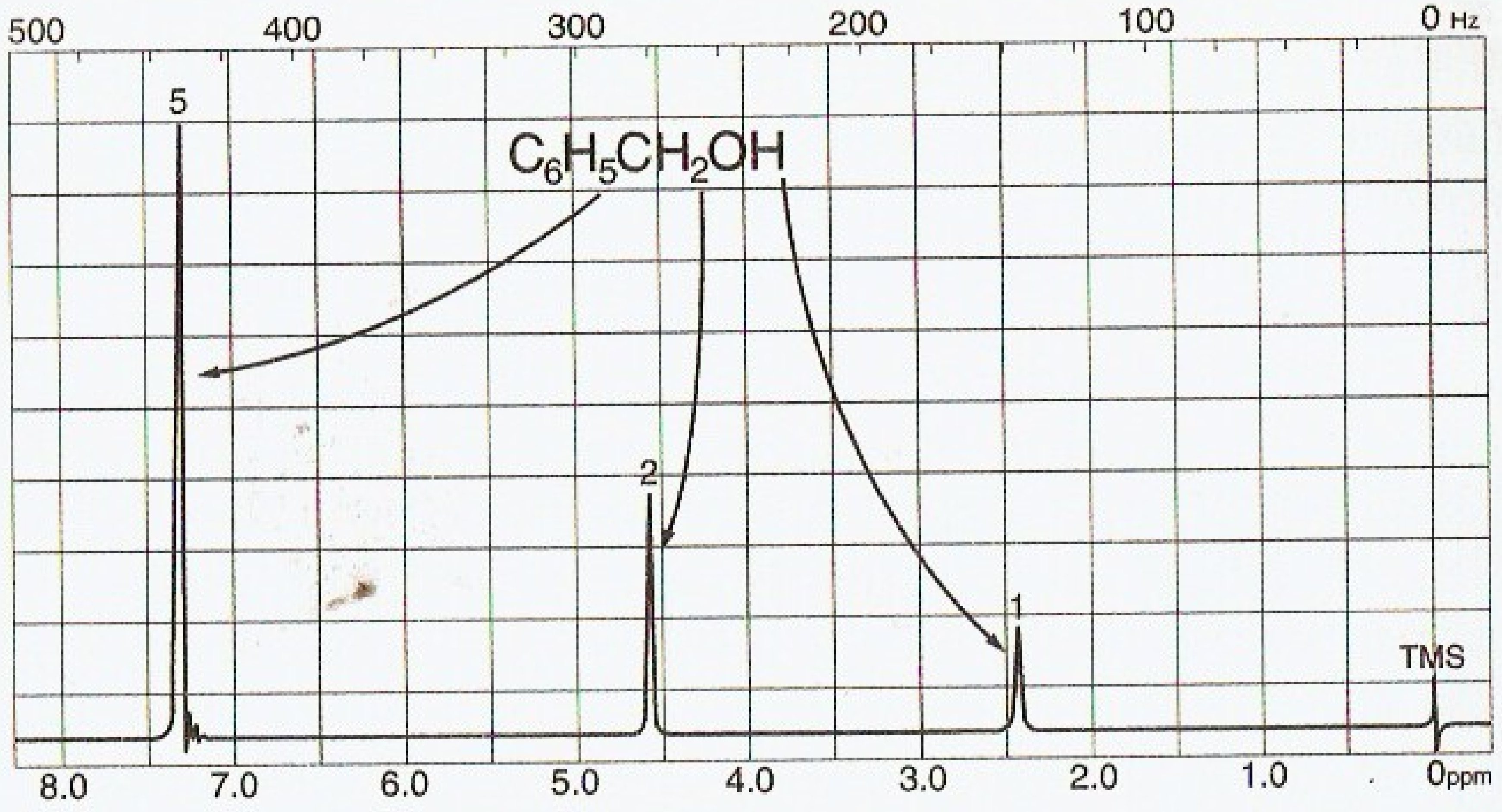
Stereoisomeeria alaliikidest on meile tuttav

- **geomeetriline** ehk **cis-trans-isomeeria,**
- **konformatsiooni-** ehk **pöördisomeeria**, millele vihjatud p. 2.1.,
- käelisusega seotud **konfiguratsiooniisomeeria**, millega puutusime kokku sahhariidide juures.

Isomeeriailminguid liigitatakse ka mõnel muul viisil, kuid see ei muuda nähtuse olemust.



Joon. 11.1. Bensaldehüüdi IP-spekter. Ringid näitavad iseloomulikke spektrijooni, mis viitavad kindlatele struktuuriühikutele.



Joon. 11.2. Bensüülalkoholi (fenüülmetanooli) prootoni-TMR-spekter. Erinevatele vesinikuaatomitele vastavad erineva asukohaga piigid. Piikide pindala vastab nende vesinike suhtarvule molekulis.

11.5. AATOMITE VASTASTIKMÕJU STRUKTUURIS

Keemia teine põhiline seaduspärasus seisneb selles, et **aatomid avaldavad molekulis üksteisele vastastikust mõju.** Kui loodi struktuurivalemid, ei olnud aatomite vastastikmõju veel kuigivõrd tuntud. Seepärast koostatigi struktuurivalemid aatomite valentsmudelitest justnagu plokkidest või mänguklotsidest. Klassikalisest struktuurivalemist järeldub, nagu peaks molekuli omadus olema aatomite omaduste lihtne summa. Nüüd teame juba hästi, et nii see ei ole. Molekuli või aine omadus on keeruline funktsioon struktuuris osalevate aatomite omadustest ning seda põhjustab aatomite vastastikmõju.

Eespool nägime, et kolme kaksiksideme mõttelisel ühendamisel kuuelülilisesse tsükliks saame ühendi, mille omadused ei vasta üldse tsükloheksatrieenile. Üks aatomite vastastikmõju ilminguid seisnebki selles, et üksiksidemetega vahelduvad kaksiksidemed omavahel ühtlustuvad. Seda nimetatakse **sidemete delokalisatsiooniks.** Tulemuseks on, et sidemed pole päris täisarvulised, mida klassikaline struktuurivalem nõuab. Eriti võimas sidemete delokalisatsioon esineb aromaatses struktuuris. Pane tähele, et see nähtus on tingitud sp^2 valentsolekus aatomite vastastikmõjust.

Eelnevalt vaatlesime ka juhtumeid, kus laeng või elektronipaar on delokaliseeritud. **Laengu või elektronipaari delokalisatsioon** saab toimuda π-elektronsüsteemi osavõtul. Kõige soodsamalt toimub selline delokalisatsioon aromaatses tuumas. Selgus, et laengu delokalisatsiooni tõttu osutub fenool palju tugevamaks happeks kui alkohol. Aniliini lämmastiku aatomi elektronipaari delokalisatsioon aromaatses tuumas muudab aniliini nõrgaks aluseks, võrreldes alküülamiinidega.

Asendusrühma laengu või elektronipaari delokaliseerumine aromaatses tuumas muudab omakorda viimase omadusi. Näiteks veendusime, et delokalisatsioon suurendab fenooli või aniliini reageerimisvõimet võrreldes asendamata benseeniga. Peame silmas, et reageerimisvõime pole üksnes teatud reaktsiooni kiirus antud ühendi osavõtul, vaid ka happe või aluse tugevus (mida mõõdab dissotsiatsiooni määr lahuses). Nägime, et reageerimisvõime kajastab üpris tundlikult delokalisatsiooninähtuse olemasolu.

Aatomite vastastikmõju ilmneb ka siis, kui sidemete kordsus küll ei muutu, kuid omavahel on seotud erineva elektonegatiivsusega aatomid. Sellisel juhul täheldame elektrontiheduse erinevust naaberaatomitel. Neil on osalaengud, mida klassikaline struktuurivalem meile ei näita. Niisugune **sidemete polariseeritus** põhjustab elektrofiilsus- ja nukleofiilsustsentrite olemasolu molekulis. Meenuta halogeeniühendeid ja nendega toimuvaid nukleofiilseid asendusreaktsioone!

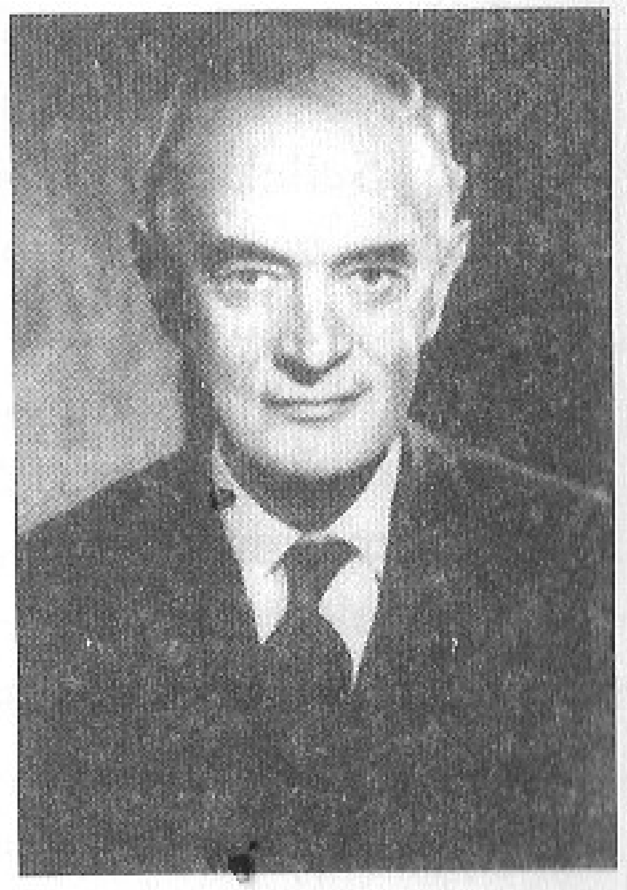
Sidemete polariseerumine elektronegatiivsete aatomite või aatomirühmade mõjul võib edasi kanduda mööda süsinikahelat. Kuigi see toime nõrgeneb kaugenedes, võib ta tublisti mõjutada ühendite reageerimisvõimet. Näiteks üpris elektronegatiivne kloori aatom 3-kloropropaanhappes polariseerib mitte ainult naabersidemeid, vaid ka karboksüülrühma ning seepärast on 3-kloropropaanhape kuus korda tugevam hape kui propaanhape. Kui elektronegatiivne aatom asub karboksüülrühmale lähemal, on mõju suurem: 2-kloropropaanhape on sada korda tugevam propaanhappest.

Sarnane efekt, kuigi vastastikmõju mehhanismi poolest keerukam, esineb fenoolide juures. Teame, et fenool on suhteliselt nõrk hape, küll tugevam alkoholidest, kuid palju nõrgem süsihappest. Paranitrofenool on nitrorühma mõjul fenoolist sada korda tugevam hape ja ainult veidi nõrgem süsihappest. Trinitrofenool, nn. pikriinhape, on päris tugev hape, eespool mainitud 2-kloropropaanhappest veel sada korda tugevam. Süsinikahelas kõrvuti asuvad sarnased funktsionaalrühmad võivad teineteise happelisust tugevasti tõsta. Nii on oblikhape (etaandihape) umbes sada korda tugevam äädikhappest. Etaandiool on etanoolist sedavõrd happelisem, et lahustab vaskhüdroksiidi, andes tumesiniseks värvunud ühendi. Seda katset kasutatakse dioolide kindlakstegemiseks.

Vaatlesime kolme tähtsamat aatomite vastastikmõju moodust. Neid nimetatakse ka **struktuuriefektideks**. Struktuuriefektid ei kajastu klassikalistes struktuurivalemites. Neid tuleb osata struktuurivalemitele juurde mõelda. Struktuuriefektide teooriale pani aluse inglise teadlane C. Ingold oma töödega 1926.–1933. a. See teooria käsitleb orgaaniliste ühendite omaduste ja reageerimisvõime sõltuvust nende struktuurist ning on tänapäeva orgaanilise keemia aluseks.

ELULUGU

SIR CHRISTOPHER K. INGOLD (1893–1970) oli Londoni Ülikooli professor ja üks vähestest teadlastest, keda on austatud aadlitiitliga. Harilikult tavatsesid valitsejad jagada sellist tunnustust ärimeestele või väejuhtidele. Peale kaasaegse teoreetilise orgaanilise keemia loomise sai Ingold tuntuks ka orgaanilise sünteesi alal.



11.6. MOLEKULIDE VASTASTIKMÕJU

Orgaanilises keemias teostatakse reaktsioone harva gaasifaasis, enamasti töötatakse vedelate ainetega või reagentide lahustega. Põhjus on lihtne – reaktsioonid lahustes, isegi paljud radikaalide osavõtul toimuvad protsessid, kulgevad tavaliselt kiiremini. Reaktsioone, milles osalevad ioonid, saab teostada peaaegu ainult lahustes.

Lahusti ei ole pelgalt inertne keskkond, kus reaktsioon toimub lahustunud ainete vahel. Sageli mõjutab lahusti lahustunud aineid nõnda, et sama reaktsioon võib toimuda erinevates lahustites sadu või tuhandeid kordi erineva kiirusega. Mõnikord võib muutuda ka reaktsiooni suund. Põhjuseks on lahusti ja lahustunud aine osakeste vastastikmõju.

Molekulide vastastikmõjud nii puhtas aines kui lahuses võib jaotada kahte põhirühma: 1) füüsikalised vastastikmõjud ja 2) keemilised vastastikmõjud.

Füüsikalised vastastikmõjud on dipoolide vaheline vastastikmõju polaarsete molekulide korral ning nn. dispersioonijõud, mis toimuvad näiteks süsivesinikahelate vahel (vt. ka p. 2.4). Viimast nimetatakse ka hüdrofoobseks vastastikmõjuks.

Keemilised vastastikmõjud seisnevad erineva tugevusega keemiliste sidemete moodustumises molekulide vahel. Need võivad olla tõelised kovalentsed sidemed kompleksühendites või ka suhteliselt nõrgad vesiniksidemed.

Loetletud vastastikmõjud võivad toimida nii lahusti ja lahustunud aine molekulide vahel kui ka lahusti molekulide vahel.

Lahustid, mille molekulide vahel esineb tugev (eeskätt keemiline) vastastikmõju, on tavaliselt assotsieerunud. Nad on struktureeritud, nagu vesi.

Lahustumise korral jaotuvad lahustunud aine osakesed lahusti molekulide vahele. Kui lahusti on struktureeritud, tuleb vedeliku struktuuri vähem või rohkem lõhkuda. Selleks kulub energiat.

Kui lahusti ja lahustunud aine vahel on vastastikmõju, öeldakse, et lahusti solvateerib lahustunud osakesi. Mida tugevam on see vastastikmõju, seda soodsam on lahustumine energeetilises mõttes. Lahustumine toimub, kui lahusti ja lahustunud aine vastastikmõju energeetiline efekt kaalub üles lahusti struktuuri lõhkumiseks vajaliku energiakulu, vastasel korral mitte.

Üldiselt kehtib seaduspärasus, et **polaarsed lahustid, näiteks vesi, lahustavad hästi polaarseid aineid, mittepolaarsed lahustid – vähepolaarseid aineid.** Seejuures tuleb kindlasti arvestada vesiniksidemete moodustumise võimalust. Näiteks vee molekulid on omavahel seotud vesiniksidemetega ja temas lahustub ainult

niisugune aine, mis saab lülituda vesiniksidemete võrku. Metaan ja teised vähepolaarsed ühendid ei anna vesiniksidemeid ega saa veega energeetiliselt soodsat süsteemi moodustada. Eespool nägime, et polaarsete ainete lahustuvus vees langeb süsivesinikahela pikenedes, sest pikk ahel rikub suures ulatuses vee struktuuri.

Laialt tuntud reegel – **sarnane lahustub sarnases** – peab üldiselt paika vastavalt eespool nimetatud energeetilistele tingimustele. Kui lahusti ja lahustatava aine omadused on lähedased, siis ei nõua lahustamine olulist energiakulu. Väga hea vastastikune lahustuvus on ainetel, mis moodustavad üksteisega vesiniksidemeid.

Vesiniksidemeid andvaid või laenguga rühmi nimetatakse **hüdrofiilseteks**. Ainult süsinikust ja vesinikust koosnevad molekulide osad, aga ka mõned heteroaatomeid sisaldavad rühmad ei saa moodustada vesiniksidemeid ega seo seetõttu vee molekule. Need rühmad on **hüdrofoobsed.**

Ühes molekulis võib sisalduda nii hüdrofiilseid kui ka hüdrofoobseid rühmi. Nende suhtelised hulgad määravad aine vastastikmõju veega.

Hüdrofoobsed ained ei lahustu vees ega vesi lahustu ka nendes. Hüdrofoobse tahke aine, näiteks parafiini või polüetüleeni pinnal moodustab vesi tilgakesi. Hüdrofoobsete materjalide esindajateks on rasvad, bensiin, määrdeõlid, paljud plastikud.

Hüdrofoobsete ainete vastandiks on ained, mis sisaldavad suhteliselt palju hüdrofiilseid rühmi. Väikese molaarmassiga hüdrofiilsed ained lahustuvad vees hästi või segunevad veega igas vahekorras, nagu etanool või äädikhape. Suure molaarmassiga hüdrofiilsed ained ei pruugi vees lahustuda, kuid nad võivad vett imada ja selle tõttu punduda.

ÜLESANDED

1. Mis on orgaanilise aine struktuur?
2. Iseloomusta, kui täpselt kajastavad klassikalised struktuurivalemid molekuli tegelikku struktuuri:
   a) aatomite omavahelist seostatust,
   b) aatomite suhtelist paigutust ruumis,
   c) aatomitevaheliste sidemete iseloomu (näiteks kordsust),
   d) elektrontiheduse jaotust molekulis (osalaenguid).

   Kuidas täpsustada (täiendada) struktuurivalemeid?

3. Loetle ja liigita ainete omadusi!
4. Otsi õpiku tekstist või koosta ise näiteid isomeeria iga alaliigi kohta.
5. Loetle ja kirjelda struktuuriefekte orgaanilises keemias!
6. Otsi näiteid sidemete delokalisatsiooni kohta ja kirjelda lühidalt nende ühendi-te omadusi.
7. Loetle ja iseloomusta Sulle tuntud laengu (elektronipaari) delokalisatsiooni juhtumeid. Kuidas see mõjutab ühendite reageerimisvõimet?
8. Aromaatse tuumaga seotud alküülrühmad delokaliseerivad osa oma elektroni-hedusest aromaatses tuumas. Mis nitreerub kiiremini, kas benseen või tolueen?
9. Millised järgmistest hapetest panevad soodavee kihisema: äädikhape, fenool, trinitrofenool, etanool, oblikhape?
10. Millised on molekulide vastastikmõju põhilised liigid? Milles seisneb nende olemus?
11. Kuidas sõltub keemistemperatuur aine struktuurist? Too näiteid!
12. Mis määrab aine lahustuvuse vees?
13. Järjesta ühendid lahustuvuse järgi ja põhjenda otsus:
    a) vees: fenool, heksaan, etaandiool,
    b) benseenis: metanool, tolueen, fenool,
    c) metanoolis: nitrobenseen, oktaan, etanool.
14. Millised struktuuriosad põhjustavad aine a) hüdrofiilsust, b) hüdrofoobsust? Selgita ja too näiteid!
15. Kas pindaktiivsed ained on hüdrofiilsed või hüdrofoobsed? Selgita!

11.7. REAKTSIOONID JA REAGENDID

Reaktsioonis osalevad ained on **reagendid**. Mõnikord nimetatakse ühte neist substraadiks. Sellisel juhul on substraat suurema molekuliga aine, mis tervikuna muutub vähem ja reagendiks nimetatakse siis väiksemat ja aktiivsemat osakest. Selline jaotus on aga suvaline. Biokeemias nimetatakse substraadiks just lihtsamat ainet, mis muundub hiigelsuure ensüümi toimel.

Enamik reaktsioonivõrrandeid, mis väljendavad ainete tekke- või saamisprotsesse, on summaarsed ehk **brutovõrrandid.** Harilikult on võrrandi vasakul poolel kirjas ained, mis paigutatakse kolbi või reaktorisse. Võrrandi paremal poolel on

ained, mida pärast segamist, kuumutamist või muid operatsioone saab reaktsiooni-segust eraldada juhul, kui protsess on läinud lõpuni ja soovitud suunas.

Tavaliselt kulgeb reaktsioon vaheastmete ehk **elementaarreaktsioonide** kaudu. Lähteainest või -ainetest moodustuvad esimese elementaarreaktsiooni saadused, mis on lähteaineteks järgmisele elementaarreaktsioonile jne. Enamasti on sellised **vaheproduktid** ebapüsivad ning reageerivad kiiresti edasi. Reaktsioon peatub (lõpeb) püsivate saaduste moodustumisega. Meenuta meie kursusest selliseid reaktsioone, nagu alkeeni hüdraatimine, estri happeline hüdrolüüs, elektrofiilne asendus aromaatses tuumas jt. Kõik need protsessid kulgevad mitme elementaarreaktsiooni ahelana. Harilikult seisneb elementaarreaktsioon sideme katkemises või moodustumises. Väga harva tuleb ette, et kaks sidet katkeb või tekib üheaegselt. Küll aga on võimalik ühe sideme moodustumine ja teise samaaegne katkemine, nagu nägime nukleofiilse asendusreaktsiooni juures.

Oleme juba kogenud, et vähemalt elementaarreaktsioonides saab reagendid jaotada nukleofiilideks, elektrofiilideks ja radikaalideks.

Elektrofiilid ehk elektrofiilsed reagendid on elektronaktseptoorsed osakesed. Neil on võime osaleda sideme moodustamises oma vaba orbitaaliga. Elektrofiil on seda tugevam, mida energilisemalt ta püüab täita oma vaba orbitaali. Elektrofiil reageerib teise reagendiga (nukleofiiliga) oma elektrofiilsustsentri kaudu. Elektrofiilsustsentriks on vaba orbitaaliga aatom. Tavaliselt on sellel aatomil ka positiivne laeng või osalaeng.

Elektrofiilsed osakesed on:

katioonid: karbokatioonid $\geq C^{\oplus}$ (väga tugevad elektrofiilid), prooton $H^{\oplus}$, metallikatioonid (enamasti nõrgad elektrofiilid), muud aktiivsed katioonid ($Hal^{\oplus}$, $NO_2^{\oplus}$).
vaba orbitaaliga neutraalsed reagendid, nagu metallide halogeniidid ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ jt.).
elektrofiilsustsentriga neutraalsed orgaanilised molekulid, nagu halogeenderivaadid R-Hal, karbonüülühendid $R_2C{=}O$ jt.
Elektrofiile võib samuti liigitada elektrofiilsustsentri aatomi järgi.

Nukleofiilid ehk nukleofiilsed reagendid on elektrondonoorsed osakesed. Neil on võime moodustada sidet oma elektronipaari arvel. Nukleofiil on seda tugevam, mida kergemini ta loovutab oma elektronipaari. Nukleofiil reageerib teise reagendiga (elektrofiiliga) oma nukleofiilsustsentri kaudu. Harilikult on nukleofiilsustsentriks vaba elektronipaariga aatom. Tavaliselt on sellel aatomil ka negatiivne laeng või osalaeng.

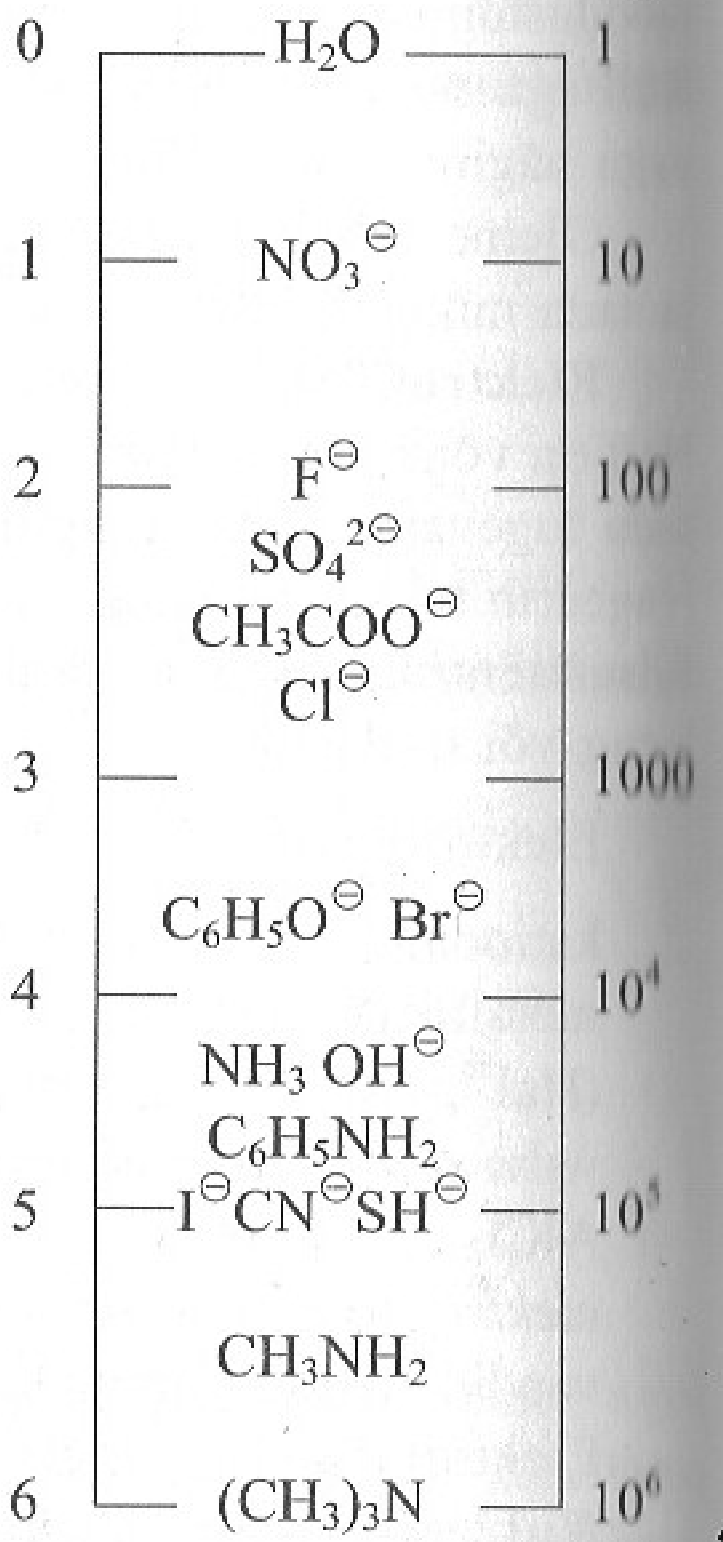
Nukleofiile võib liigitada mitmel viisil. Tähtsamad nukleofiilsete osakeste tüübid on järgmised:

anioonid: karbanioonid $\geqslant C:^{\ominus}$, hüdroksiidioon $HO:^{\ominus}$, alkoksiidioonid $RO:^{\ominus}$, happeanioonid ($RCOO:^{\ominus}$, $HSO_4^{\ominus}$) jt.

vaba elektronipaariga neutraalsed reagendid: vesi $H\ddot{O}H$, alkoholid $R\ddot{O}H$, amiinid $R_3N:$ jt.

mõned π-elektronsüsteemiga reagendid, nagu alkeenid, alküünid ja mõned areenid.

Nukleofiile võib liigitada ka elemendi järgi, mille aatomil asub nukleofiilsuse tsenter. Nii on olemas C-nukleofiilid, N-nukleofiilid, O-nukleofiilid jne.



Nukleofiilide tugevus.

Siin on kujutatud mõnede tuntumate nukleofiilide suhteline tugevus logaritmilises skaalas.

Karbanioone ei ole pildile paigutatud, need on amiinidestki väga palju tugevamad.

See rida kehtib vaid sp^3-süsinikul asuva elektrofiilsustsentri suhtes ja vesilahuses. Teiste tsentrite suhtes ja veest erinevates lahustites võib nukleofiilide tugevuse järjestus olla sootuks teistsugune. Pea meeles, et absoluutset nukleofiilsust ei ole olemas, see sõltub tsentrist, mida nukleofiil ründab, ja lahustist, kus reaktsioon toimub.

Radikaalid osalevad radikaalreaktsioonides. Need on osakesed, mille mõnel aatomil on ühe paardumata elektroniga orbitaal. Radikaalidel on võime moodustada kovalentne side oma orbitaali täitmisega teise osakese arvel. Enamasti ründavad nad teise reagendi seda aatomit, millel on suurim elektrontihedus. Selles mõttes on radikaalid veidi sarnased elektrofiilidega, kuid üldjuhul radikaalidel laeng puudub.

Reagenditüüpide alusel võime liigitada ka reaktsioone. Kõige üldisemas plaanis jagunevad reaktsioonid radikaalilisteks ja ioonilisteks. Neid võib omakorda jagada detailsemalt. Nii tunneme nukleofiilset asendusreaktsiooni ning elektrofiilset asendusreaktsiooni, samuti radikaalilist, nukleofiilset ja elektrofiilset liitumisreaktsiooni jne. Niisuguseid reaktsiooninimetusi kasutatakse ka brutoreaktsioonide jaoks, kui need ei ole liiga keerulise mehhanismiga ning kui mingi elementaarreaktsioon määrab kogu protsessi kulgemise. Nii on alkeeni hüdraatimine, halogeenimine jt. sarnased reaktsioonid kõik liigitatavad kui elektrofiilsed liitumised, sest protsess algab elektrofiili ründega kaksiksidemele. Muidugi on liitumisreaktsioonide selline liigitamine mõneti tinglik, sest elektrofiilset liitumist teisipidi vaadates on tegemist nukleofiili liitumisega elektrofiilile. Siin lähtutakse väljakujunenud tavadest.

Asendusreaktsioone saab üldiselt jaotada elektrofiilseteks ja nukleofiilseteks. Meie vaatlesime arvukamalt viimaseid. Nukleofiilseteks asendusreaktsioonideks võib liigitada alkoholide, amiinide, eetrite saamist halogeeniühenditest, estrite ja amiidide moodustumist ja nende hüdrolüüsi ning teisi sarnaseid reaktsioone.

Õppekava vältel nägime, et peaaegu kõiki reaktsioone on võimalik käsitleda reagentide kolme põhitüübi alusel. Niiviisi kujuneb suhteliselt lihtne süsteem, mida on kerge omandada.

Redoksreaktsioone vaadeldakse tavaliselt lahus sellest jaotusest, kuigi enamiku neist on võimalik samasse süsteemi paigutada. Siiski on olemas mõningaid reaktsioone, mida ei saa käsitleda neis raamides, kuid selliseid ei ole palju. Meie neid ei vaatle.

11.8 HAPPED JA ALUSED

Orgaanilises keemias on tavaks käsitleda happeid ja aluseid Brønstedti järgi: **happed on ained, mis võivad loovutada prootoni, ja alused on ained, mis võivad siduda prootoni.** Seega on happed ja alused omavahel seotud, kuna happel pole võimalik prootonit loovutada millelegi muule kui alusele. Seda võib üldisel kujul väljendada niiviisi:

$$AH + :B \rightleftarrows A:^{\ominus} + HB^{\oplus}$$

hape alus alus hape

Pane tähele, et pärast prootoni loovutamist jäi happest järele anioon, mis on ju alus (võrrandi paremal poolel) ja prootoni liitnud alus on nüüd hape, kuna ta võib omakorda prootoni üle anda mingile teisele alusele.

Happe omadus on **happelisus**, mida mõõdab prootoni loovutamise võime, ning aluse omadus on **aluselisus**, mida mõõdab prootoni sidumise võime.

Happelisus tuleb ilmsiks suhtes alusega, s.t. aine, mis võib olla hape, osutub happeks ainult aluse juuresolekul. Vastupidine kehtib aluse suhtes.

Erinevate aluste suhtes ei ole happe happelisus ühesugune, sest see sõltub ju ka aluse prootonisidumise võimest (aluselisusest). Hapete happelisuse ehk hapete tugevuse võrdlemiseks peab seepärast kasutama ühte ja sama alust. Kõige loomulikum on võtta võrdlusaluseks vesi. Niiviisi mõõdetaksegi hapete tugevust nende dissotsiatsiooni järgi vesilahustes:

$$AH + H_2O \rightleftarrows A:^{\ominus} + H_3O^{\oplus}$$

Mingis teises aluselises lahustis on hapete suhteline tugevus erinev ja mitte-aluselises lahustis ei pruugi happe happelisus üldse ilmneda.

Aluste tugevuse (aluselisuse) võrdlemine peab toimuma samaviisi. Võrdlushappena kasutatakse hüdroksooniumiooni $H_3O^{\oplus}(H_2O{+}H^{\oplus})$:

$$B: + H_3O^{\oplus} \rightleftarrows BH^{\oplus} + H_2O.$$

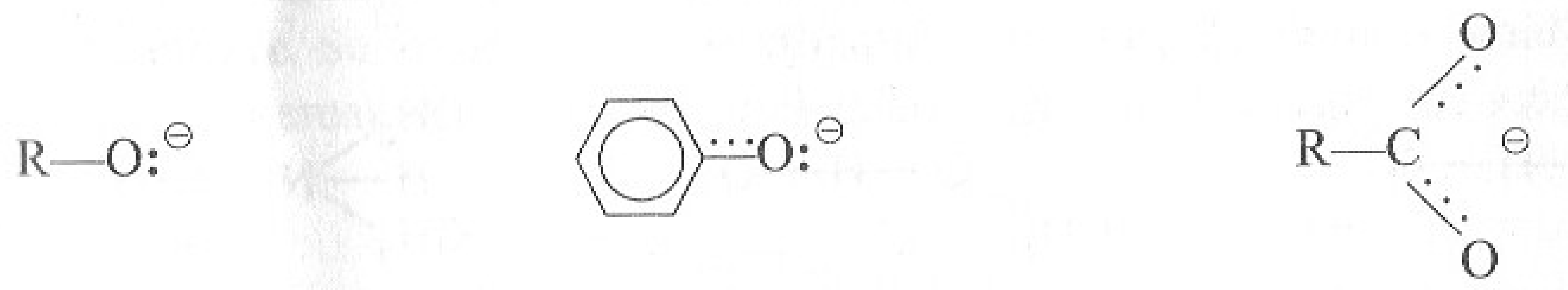
Niisuguseid mõõtmisi tehakse tugevate hapete vesilahustes. Kuna need on vees täielikult dissotsieerunud, pole oluline, millisest happest on prooton pärit – tasakaal püstitub aluse ja hüdrateeritud prootoni vahel.

Torkab silma aluste ja nukleofiilide sarnasus. Üks ja sama struktuuri iseärasus, vaba elektronipaari olemasolu, tingib nii aluselised kui ka nukleofiilsed omadused. See on tõepoolest nii, kuid aluselisust mõõdetakse üheainsa elektrofiili, prootoni suhtes, käsitledes seda kui hapet.

Ei tohi unustada, et nukleofiilsus on määratud üksiti ka elektrofiilsustsentri ja lahustiga, seepärast aluste aluselisuse järjestus ei tarvitse täpselt kokku langeda nende nukleofiilsuse reaga. Nii on vesiniksulfiidioon sp^3-süsiniktsentri suhtes väga tugev nukleofiil, kuid samal ajal üpris nõrk alus (nõrk nukleofiil prootoni kui tsentri suhtes).Sama teame ka jodiidiooni kohta.

Happeid saab liigitada elementide järgi, mille aatomiga on seotud äraantav prooton. Meie oleme tegelnud ainult OH-hapetega, kuid on olemas ka SH-, NH-, CH- jt. happed.

Hapete tugevuse üle arutlemisel on mõistlik lähtuda sellest, kuivõrd on stabiliseeritud anioon, mis tekib prootoni loovutamisel. Me oleme vaadelnud OH-happeid: alkohole, fenoole ja karboksüülhappeid. Nende tugevuse erinevus on seotud aniooni laengu erineva delokalisatsiooniga ülejäänud molekulis.



Kui happe anioon on vähe stabiliseeritud, osutub ta tugevaks aluseks ning temale vastav hape on siis nõrk hape. Nii on ka NH- ja CH-happed enamasti ülinõrgad happed.

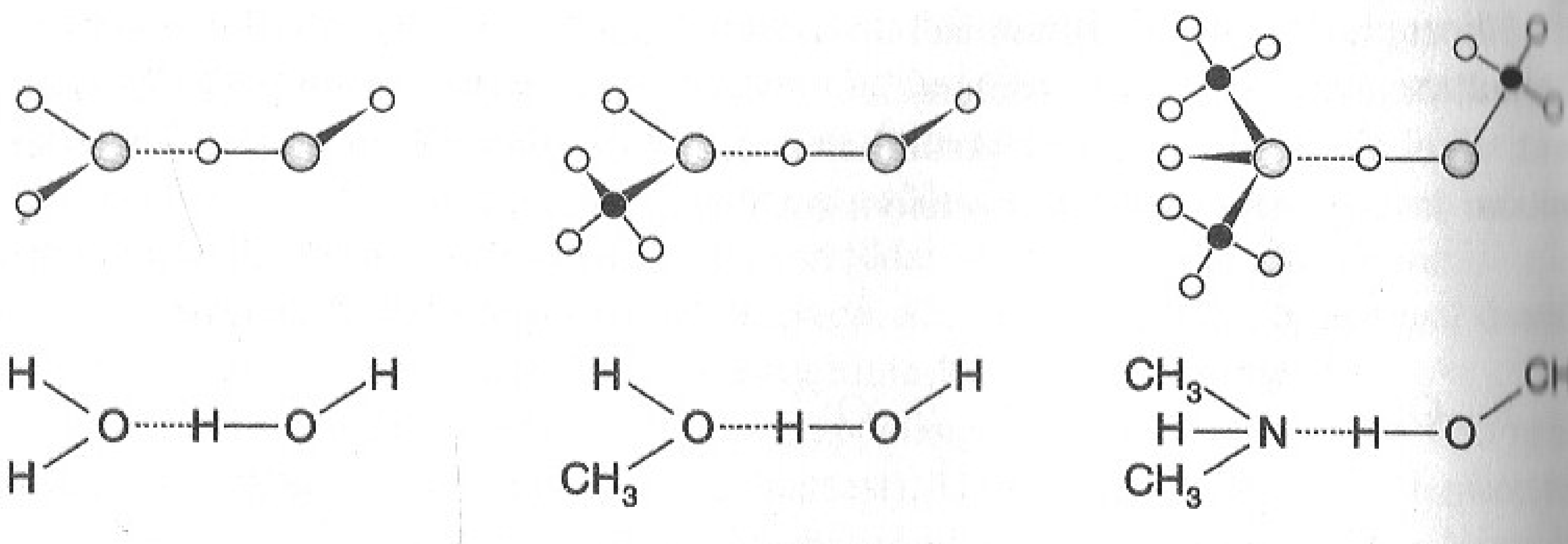
Sarnaselt võib ka aluseid liigitada elementide järgi, mille aatomiga seotakse prooton. Oleme vaadelnud lämmastikaluseid (amiine), mida nimetatakse tavaliselt **ammooniumalusteks**. Neist palju nõrgemad alused on hapnikalused ehk **oksooniumalused** (alkoholid, eetrid). Hapnik on lämmastikust elektronegatiivsem ning seetõttu hoiab oma elektronipaari tugevamini kinni ega võimalda seda prootoni sidumiseks sel määral kasutada. Peale nende tuntakse ka sulfooniumaluseid (väävel-tsenter), fosfooniumaluseid (fosfortsenter) jt.

Nüüd näeme, et **vesinikside** on hapete ja aluste vastastikmõju erijuhtum. Vesiniku aatom on elektroniaktseptor, s.o. käitub nagu hape ning elektrondonoorne aatom käitub nagu aluseline tsenter. Kuna vesinikuga seotud tsenter on väga nõrk hape, siis prootonit täielikult üle ei anta ning vesiniku aatom jääb seotuks kahe tsentriga:

$$X{-}H + Y \rightleftarrows X{-}H\cdots Y.$$

Vesiniksidemed esinevad tavaliselt hapnikku või lämmastikku sisaldavate molekuliosade vahel. Need aatomid on elektronegatiivsemad ning tõmbavad enda poole vesiniku aatomiga sidet moodustava elektronipaari. See annab vesiniku aatomile positiivse osalaengu ehk teisisõnu, teeb vesiniku happelisemaks.

Samal ajal on samadel aatomitel vaba elektronipaar, mis ei osale keemilise sideme moodustumisel. See vaba elektronipaar moodustabki elektronipuuduses oleva vesiniku aatomiga vesiniksideme. Vesiniksidet võib vaadelda väga nõrga kovalentse sidemena, kuid tema moodustumises on tähtis osa ka osalaengute vastastikmõjul (tõmbumisel).



vesi-vesi alkohol-vesi amiin-alkohol

Vesiniksideme tüüpide suhteline tugevus kahaneb reas:

—O—H···:N— > —O—H···:O— > —N—H···:N— > —N—H···:O—

Loomulikult mõjutavad vesiniksideme tugevust molekuliosad, millega on tsentrid seotud. **Vesiniksideme tugevus sõltub tsentrite happelisusest ja aluselisusest.**

11.9. KATALÜÜS

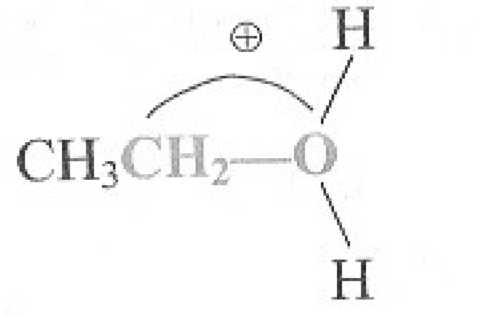
Oleme nüüd kogenud, et paljud reaktsioonid toimuvad elementaarreaktsioonide ahelana. Tihti põhjustab seda katalüsaatori osalemine protsessis. Teame, et katalüsaator võtab reaktsioonist osa nii, et reaktsioon kulgeb kiiremini kui katalüsaatori manuluseta ning pärast seda katalüsaator taastub muutumatul kujul. Kui mittekatalüütiline reaktsioon seisneb reagentide ühinemises, siis katalüüsitud reaktsioon algab katalüsaatori liitumisega vähemalt ühele reagentidest. Seejärel toimub reagentide ühinemine ja lõpuks peab järgnema katalüsaatori eraldumine reaktsioonisaadusest. Seega vähemalt kolm elementaarreaktsiooni, kuid mõnikord võib neid olla rohkemgi, nagu nägime estri happelise hüdrolüüsi korral. Olulisim järeldus eelnevast – katalüsaator justnagu avab uue tee või kanali, mille kaudu reagentide muundumine kulgeb kiiremini kui ilma katalüsaatorita.

Eespool vaatlesime üksikasjalikult kahte prootoniga katalüüsitud, s.o. hapekatalüütilist reaktsiooni, alkeeni hüdraatimist (p. 6.3.) ja estri hüdrolüüsi (p. 9.4.). Neis reaktsioonides on prootoni kui elektrofiili ülesandeks **tõsta reagendi elektrofiilsust**, et nukleofiili liitumine oleks edukas.

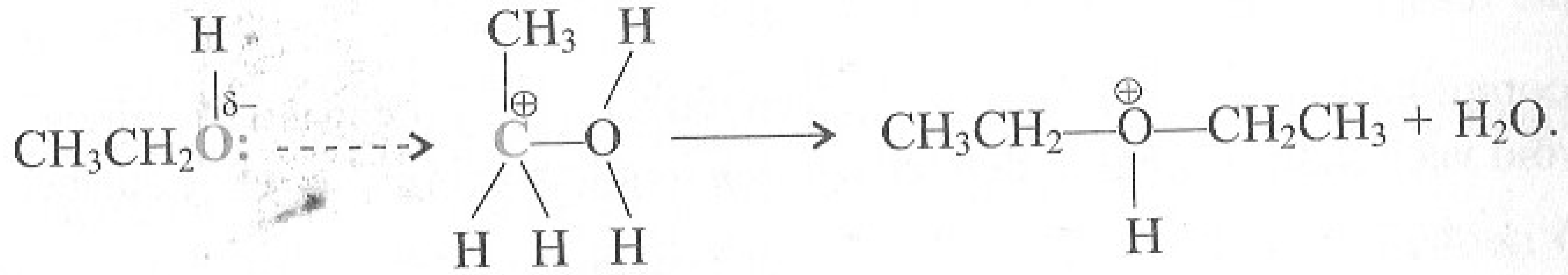
Teine võimalik roll prootoni jaoks on hea, s.o. **vähenukleofiilse lahkuva rühma tekitamine**. Sellele on küll juba vihjatud estri hüdrolüüsi juures, kuid vaatleme veel eetri tekkereaktsiooni, mida algul mainisime möödaminnes (p. 4.6.):

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O.$$

Teame, et hüdroksiidioon on tugev nukleofiil, mida välja tõrjuda (asendada) on väga raske. Kui alkoholi hapniku aatomiga (aluselise tsentriga) liitub prooton, tekib molekulis uus olukord:



Kui seda tugevalt elektrofiilset tsentrit ründab nüüd nukleofiil, näiteks teine alkoholi molekul, osutub väljatõrjutavaks osakeseks väga nõrk nukleofiil – vesi ja reaktsioon kulgeb ladusalt:



Tekkinud eeter on sedavõrd nõrk alus, et annab kohe prootoni ära veele, hapeanioonile või mõnele muule alusele, mis võivad reaktsioonisegus olla.

Sarnaselt kulgeb atsetaali teke alkoholist ja poolatsetaalist (p. 7.2.), glükosiidi (p. 8.2.) ja polüsahhariidide moodustumine, aga põhimõtteliselt ka alkoholi dehüdraatimine (p. 6.3.). Estri hüdrolüüsi reaktsioonis on prooton teistkordselt vajalik selleks, et alkoholi molekul võiks lahkuda (vt. p. 9.4.). Täpselt samaviisi kiirendab hape (prooton) **poolatsetaali lagunemist** tagasi aldehüüdiks (või ketooniks) ja alkoholiks. Pane tähele, et **poolatsetaali moodustumise** reaktsioonis on happel sama

roll, nagu estri hüdrolüüsi, amiidi hüdrolüüsi või estri tekke reaktsioonis, s.t. liitudes karboksüülrühma hapnikuga, suurendab ta reagendi elektrofiilsust.

Reagendi elektrofiilsust võib tõsta ka mõne muu elektrofiili liitumine. Seda nägime areenide elektrofiilsete asendusreaktsioonide korral. Tugevad elektrofiilid – $AlCl_3$, $ZnCl_2$ jms. – tekitavad ühes reagendis (alküülhalogeniidis, alkoholis, halogeeni molekulis) võimsa elektrofiilsustsentri ning reaktsioon kulgeb ladusasti. Näeme, et **hapekatalüüs on elektrofiilse katalüüsi üks alaliikidest**, kuid tema toimimisvaldkond on väga lai.

Õigustatult kerkib küsimus, kas on olemas hapekatalüüsiga sümmeetriline **aluskatalüüs?** Muidugi on ning ka üldisem, nukleofiilne katalüüs on olemas, kuid paraku ei mahu selliste protsesside vaatlemine meie lühikursusesse. Nukleofiili liitumine tõstab reagendi nukleofiilsust, mis tagab elektrofiili eduka reageerimise. Aluskatalüüsist kõneldakse, kui reaktsioon kiireneb seetõttu, et alus võtab reagendilt prootoni ja tekitab seega suurema nukleofiilsuse.

Poolatsetaali moodustumist katalüüsivad alused järgneval viisil:

$$ROH + {}^{\ominus}OH \rightleftarrows RO^{\ominus} + H_2O$$

$$RO^{\ominus} + \gt C{=}O \rightleftarrows RO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}O^{\ominus}$$

$$RO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}O^{\ominus} + H_2O \rightleftarrows RO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}OH + {}^{\ominus}OH.$$

Loomulikult katalüüsib alus ka pöördreaktsiooni, poolatsetaali lagunemist, nagu võid veenduda võrrandite tähelepanelikul vaatlemisel (tagantpoolt alustades).

ÜLESANDED

1. Määratle mõisted: radikaal, elektrofiil, nukleofiil!
2. Võrdle nukleofiili ja elektrofiili järgmistes seostes: a) suhe elektronisse; b) mille arvel moodustab sidet? c) milline on reaktsioonitsenter (reaktsioonitsentri laeng)? d) mis määrab tugevuse?
3. Analüüsi järgmisi protsesse ja määra reaktsiooni tüüp (või võimalikud tüübid): a) nitreerimine, b) hüdraatimine, c) halogeenimine, d) hüdrolüüs, e) alküülimine.
4. Määratle, mis on happelisus ja mis on aluselisus!
5. Loetle struktuuri iseärasused, mis mõjutavad a) happe tugevust, b) aluse tugevust!
6. Millised ainete omadused on tingitud või mõjutatud vesiniksidemete olemasolust?
7. Kirjuta kõik vesiniksidemed, mis võivad esineda (kui esinevad) järgmistes süsteemides:
   a) vedel $CH_3CH_2CH_2NH_2$,
   b) CH_3COOH lahus vees,
   c) vedel $CH_3CH_2OCH_2CH_3$,
   d) CH_3OCH_3 lahus vees.
8. Kus esinevad tugevamad vesiniksidemed, kas alkoholi vesilahuses või fenooli vesilahuses? Miks?
9. Millised vesiniksidemed esinevad valkudes? Hinda nende suhtelist tugevust!
10. Milles seisneb hapekatalüüs?
11. Kirjuta detailselt a) lavsaani happeline hüdrolüüs, b) dimetüülsulfaadi happeline hüdrolüüs, c) glükoos-6-fosfaadi happeline hüdrolüüs.
12. Kirjuta detailselt mingi glükosiidi või disahhariidi moodustumise reaktsioon (hapekatalüüs!), samuti ka selle hüdrolüüsi reaktsioon.
13. Kirjuta detailselt polüvinüülalkoholi ja metanaali vaheline reaktsioon (vt. p. 9.5.)! Milline katalüüs on vajalik, kuidas see toimib? Miks ei saa kasutada aluskatalüüsi?
14. Milles seisneb hapekatalüüs areeni nitreerimisreaktsioonis?
15. Meenuta elektrofiilset katalüüsi areenide alküülimisel! Hiljuti avastati, et sarnase katalüüsi abil võib teostada alküülhalogeniidi liitumist alkeeniga. Kirjuta detailselt selline reaktsioon isopropüülkloriidi ja 2-buteeni vahel $ZnCl_2$ juuresolekul!
16. Meie õpikus on käsitletud mitmesuguste aineklasside iseloomulikke reaktsioone. Liigita need reaktsioonitüüpide järgi!

OLULISED MÕISTED

VIIDETEGA PUNKTIDELE, KUS ON NENDE SISU SELGITATUD.

Ahelaisomeeria 4.1.
aldehüüd 7.1.
aldoheksoos 8.2.
aldoos 8.2.
aldopentoos 8.2.
alifaatne ühend 2.3.
alkaan 2.3.
alkadieen 6.4.
alkaloid 10.6.
alkeen 6.1.
alkohol 4.1.
alkoholaat 4.2.
alkoksiidioon 4.2.
alküüdvaik 9.5.
alküülimine 10.2.
alküülrühm 2.3.
alküün 6.1.
alus 5.2, 11.8.
aluselisus 11.8.
aluskatalüüs 11.9.
amiid 9.3.
amiin 5.1.
aminohape 9.9.
aminorühm 5.1.
ammooniumalus 11.8
areen 10.1.
aromaatne (struktuur, tuum, ühend) 10.1.
arüülrühm 10.1.
asendamatu aminohape 9.9.
asendamatu rasvhape 9.7.
asendiisomeeria 4.1.
asendusnomenklatuur 3.1.
asendusrühm 2.3.
ataktiline polümeer 6.4.
atsetaal 7.2.

Cis-trans isomeer 6.2.

Delokalisatsioon 9.1., 10.4., 11.5.

detergent 9.8.
dihape 9.2.
dioksiin 10.3.
disahhariid 8.3.
D-vorm 8.2.

Eeter 4.6.
elektrofiil 3.2., 11.7.
elektrofiilne asendus 3.3., 10.2.
elektrofiilne katalüüs 11.9.
elektrofiilsustsenter 3.2.
elementaarlüli 6.11.
elementaarreaktsioon 11.7.
epoksiid 4.6.
ester 9.3.

Fenoolid 10.4.
Fischeri projektsioon 8.2.
fosfolipiid 9.7.
freoon 3.4.
funktsionaalnomenklatuur 3.1.
funktsionaalrühm 4.3.

Glükosiid 8.2., 8.3.
glükosiidside 8.3.

Halogeenimine 6.3., 10.2.
hape 5.2., 11.8.
hapekatalüüs 11.9.
happeline hüdrolüüs 9.4.
happelisus 11.8.
heksoos 8.2.
heteroorgaaniline ühend 1.1.
heterotsükliline ühend 10.6.
hüdraatimine 6.3.
hüdrofoobsus 2.4.
hüdrogeenimine 6.1.
hüdroksühape 9.2.
hüdroksüülrühm 4.3.

Iooniline dissotsiatsioon 3.2.
iooniline polümerisatsioon 6.4.
isomeer, isomeeria 2.4., 11.4.
isotaktiline polümeer 6.4.

Kaksikside 6.1.
karboksülaatioon 9.1.
karboksüülhape 9.1.
karboksüülhappe funktsionaalderivaat 9.3.
karboksüülrühm 7.1.
katalüüs 11.9.
ketoheksoos 8.2.
ketoon 7.1.
ketoos 8.2.
ketopentoos 8.2.
kiraalsus 8.2.
kodeeritav aminohape 9.9.
kohanumber 2.3.
kolmikside 6.1.
konfiguratsioon 8.2.
konformatsioon 2.1.
kopolümeer 6.4.
kummi 6.4.
käelisus 8.2
küllastumata hape
küllastumata ühend 6.1.
küllastunud ühend 6.1.

Lahkuv rühm 3.3.
leeline hüdrolüüs 9.4.
L-vorm 8.2.

Markovnikovi reegel 6.3.
meta-isomeer 10.1.
molekulaarvalem 2.2.
molekuli graafiline kujutis 2.2.
monosahhariid 8.2.

Nailon 9.10
nitreerimine 10.2., 9.6.
nomenklatuur 2.3., 11.1.
nukleiinhape 9.6.
nukleofiil 3.2., 11.7.
nukleofiilne asendus 3.2.
nukleofiilsustsenter 3.2.

Oksooniumalus 11.8.
oligopeptiid 9.10
oligosahhariid 8.3.
orgaaniline aine 1.1.
orto-isomeer 10.1.
osalaeng 3.2.

Para-isomeer 10.1.
pentoos 8.2.
peptiid 9.10

peptiidahel 9.10
peptiidside 9.10.
pestitsiid 3.4.
pindaktiivne aine 9.8.
plastifikaator 6.4.
plastmass 6.4.
polüamiid 9.10
polüester 9.5.
polüklorodifenüül 10.3.
polükondensatsioon 8.4.
polümeer 6.4.
polümerisatsioon 6.4.
polümerisatsiooniaste 6.4.
polüpeptiid 9.10
polüsahhariid 8.4.
poolatsetaal 7.2.
põlemine 2.6.
pürolüüs 2.6.

Radikaal 2.7., 11.7.
radikaaliline dissotsiatsioon 2.7.
radikaaliline polümerisatsioon 6.4.
radikaalitsenter 2.7.
rasv 9.7.
rasvhape 9.2., 9.7.
reaktsioonitsenter 3.3.
ründav osake 3.3.

Sahhariid 8.1.
seep 9.8
sp^2-süsinik 6.1.
sp^3-süsinik 2.1.
sp-süsinik 6.1.
struktuur 2.4., 11.4.
struktuuriefekt 11.5.
struktuurivalem 2.2., 11.4.
summaarne valem 2.2.
sünteetiline pesemisvahend 9.8.
süsinikahel 2.1.
süsivesik 8.1.
süsivesinik 2.3.
süstemaatiline nimetus 2.3., 11.1.

Ziegleri-Natta katalüsaator 6.4.

Terpeen 6.5.
tetraeedriline süsinik 2.1.
triviaalnimetus 2.3., 11.1.
tselluloos 8.4.
tsükloalkaan 2.3.
tärklis 8.4
tüviühend 2.3.

Valents 1.2.
valentsmudel 1.2.
valentsolek 1.2.
valgudefitsiit 9.11.
valk 9.11.
vesinikside 11.8.

FÜÜSIKALISTE KONSTANTIDE TABEL

EELISTATULT ON KASUTATUD ASENDUSNOMENKLATUURI, v.a. EETRITE JA AMIINIDE KORRAL.

Aine nimetus	**tihedus g/cm^3**	**s.t. °C**	**k.t. °C**	**Lahustuvus vees g/100cm^3**
aminobenseen	1.022	–6.2	184	3.6
aniliin (vt. aminobenseen)				
atsetoon (vt. 2-propanoon)				
benseen	0.879	5.5	80	0.08
1-bromobutaan	1.299	–112	102	–
2-bromobutaan	1.258	–118	91	–
bromoetaan	1.430	–119	38	0.9
bromometaan	1.732	–94	3.6	0.09
1-bromo-2-metüülpropaan	1.264	–118	91.5	0.06
2-bromo-2-metüülpropaan	1.222	–20	73	–
1-bromopropaan	1.353	–110	71	0.25
2-bromopropaan	1.310	–89	60	0.32
butaan	0.60	–135	–0.5	15 cm^3
butaanhape	0.959	–8	164	5.6
1-butanool	0.810	–89	118	7.9
2-butanool	0.808	–89	100	12.5
butüülbutanaat	0.872	–92	166	vähe
butüületanaat	0.879	–93	121	0.68

dekaan	0.730	–31	174	–
dietüülamiin	0.711	–50	55	81
dietüüleeter	0.713	–116	35	7.5
difluorodiklorometaan	gaas	–160	–28	–
1,2-dikloroetaan	1.257	–35	84	0.9
diklorofluorometaan	1.421	–127	9	–
diklorometaan	1.336	–97	40	2
dimetüülamiin	0.680	–96	7.4	hästi lahustuv
2,2-dimetüülbutaan	0.649	–100	50	–
2,3-dimetüülbutaan	0.668	–135	58	–
dimetüüleeter	gaas	–138	–23	3,7 dm^3
etaan	gaas	–172	–88	4,7 cm^3
1,2-etaandiool	1.116	–17	198	∝
etaanhape	1.049	17	118	∝
etanaal	0.783	–123	21	∝
etanool	0.789	–116	78	∝
etüülamiin	0.70	–81	10.6	∝
etüülbutanaat	0.879	–93	121	0.68
etüületanaat	0.901	–84	77	3.6
etüülmetanaat	0.924	–80	54	11.8
fenool	1.072	41	182	6.7
glütserool (vt. propaantriool)				
heksaan	0.660	–94	69	0.014
heksaanhape	0.929	–2	205	0.4
1-heksanool	0.818	–52	157	0.59
heptaan	0.684	–90	98	0.005
isobutüülmetüüleeter	0.751	...	59	–
isopropüülmetüüleeter	0.735	...	32	vähe

1-jodobutaan	1.617	–103	131	0.02
2-jodobutaan	1.595	–104	118	–
jodoetaan	1.933	–108	72	0.4
jodometaan	2.279	–66	42	1.4
1-jodo-2-metüülpropaan	1.605	–93	120	–
2-jodo-2-metüülpropaan	1.571	–34	100	–
1-jodopropaan	1.747	–101	102	0.08
2-jodopropaan	1.703	–91	89	0.14
1-klorobutaan	0.884	–123	78	0.07
2-klorobutaan	0.871	–131	68	–
kloroetaan	0.921	–139	12	0.57
klorometaan	gaas	–98	–24	0,4 dm^3
1-kloro-2-metüülpropaan	0.875	–131	69	0.09
2-kloro-2-metüülpropaan	0.847	–28	51	–
kloropentafluoroetaan	...	...	–38	–
1-kloropropaan	0.890	–123	47	0.27
2-kloropropaan	0.859	–117	35	0.34
mentool	...	40	215	0.04
metaan	gaas	–184	–161	9 cm^3
metaanhape	1.220	8	101	∝
metanaal	gaas	–92	–21	lah.
metanool	0.793	–98	65	∝
metüülamiin	gaas	–92	–6.5	1,15 dm^3
metüülbenseen	0.867	–95	111	0.05
metüülbutanaat	0.898	–95	102	1.6
2-metüül-1-butanool	0.816	...	128	vähe
3-metüül-1-butanool	0.812	–117	131	2.7
metüületanaat	0.927	–98	57	32

2002/03 Henry Võtes 12 b

2-metüülpentaan	0.654	...	60	–
3-metüülpentaan	0.676	...	64	–
2-metüülpropaan	gaas	–145	–10	13 cm^3
2-metüül-1-propanool	0.801	–108	109	9.5
2-metüül-2-propanool	0.789	25	83	–
metüül-tertbutüüleeter	0.740	–10	56	–
naftaleen	...	80	218	0.003
nonaan	0.718	–54	151	–
oktaan	0.704	–56	126	–
pentaan	0.626	–131	36	0.04
pentaanhape	0.942	–35	187	3.7
1-pentanool	0.814	–78	138	2.7
propaan	gaas	–190	–42	6,5 cm^3
propaanhape	0.992	–22	141	∝
1,2,3-propaantriool	1.260	18	290	∝
propanaal	0.807	–81	49	20
1-propanool	0.804	–127	97	∝
2-propanool	0.785	–89	82	∝
2-propanoon	0.792	–95	56	∝
propüülamiin	0.719	–83	49	lah.
püridiin	0.982	–42	115	∝
pürrool	0.948	...	131	–
tetraklorometaan	1.595	–23	77	0.08
tolueen (vt. metüülbenseen)				
trietüülamiin	0.723	–115	89	1,5
triklorometaan	1.498	–63	61	1.0
trimetüülamiin	gaas	–124	3.5	hästi lahustuv